

سنتر، شناسایی و بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت روی اکسید آلاییده با نقره و سریم / پلی آنیلین در تخریب هم‌زمان پارانیتروفنول و متیلن بلو زیر تابش نور فرابنفش

مرضیه السادات عبدی خانی، فلورا حشمت پور*

گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش نانو کامپوزیت روی اکسید آلاییده با نقره و سریم/پلی آنیلین (Ag-Ce-ZnO/PANI) به عنوان فوتوکاتالیست، برای تخریب هم‌زمان دو آلاینده آلی پارانیتروفنول و متیلن بلو در حضور نور فرابنفش سنتر شد. آنالیزهای XRD، FESEM و UV-Vis برای تعیین ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و اپتیکی نمونه‌های سنتر شده مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش‌های فوتوکاتالیستی نشان از عملکرد بهتر نانوکامپوزیت Ag-Ce-ZnO/PANI در مقایسه با سایر نمونه‌ها داشت. نتیجه‌ها نشان داد که با گذشت ۶۰ دقیقه از آزمایش، حدود ۸۸٪ متیلن بلو و ۵۶٪ پارانیتروفنول توسط این نانوکامپوزیت تخریب شده است. عملکرد خوب فوتوکاتالیستی برای نانوکامپوزیت Ag-Ce-ZnO/PANI را می‌توان به کاهش بازترکیب الکترون - حفره، افزایش هدایت الکتریکی و افزایش جذب نسبت داد. فعالیت فوتوکاتالیستی پایدار و کارآمد نانوکامپوزیت تهیه شده آن را به عنوان یک فوتوکاتالیست مؤثر در تخریب آلاینده‌های آلی به صورت تکی یا هم‌زمان معرفی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: روی اکسید؛ پلی آنیلین؛ نانوکامپوزیت؛ فوتوکاتالیست؛ آلاینده‌های آلی.

KEYWORDS: ZnO; PANI; Nanocomposite; Photocatalysts; Organic pollutants.

مقدمه

کم بازده بوده و ایجاد آلودگی ثانویه می‌کنند [۴-۷]. استفاده از فوتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانا به‌عنوان یک فناوری «شیمی سبز» کاندید ایده‌آل و مؤثری برای تخریب آلاینده‌ها (مواد شوینده، رنگ، آفت‌کش‌ها، و ترکیب‌های آلی فرار) به‌شمار می‌روند [۸]. فوتوکاتالیست به کاتالیستی گفته می‌شود که در حضور نور فعال می‌شود. تخریب کارآمد، بازده بالا، سمیت کم و تولید فرآورده‌های کم خطر یا بی‌خطر مانند H_2O و CO_2 از برتری‌های استفاده از فوتوکاتالیست نیمه‌رسانا برای حذف آلاینده‌های آلی می‌باشد [۹].

با پیشرفت فناوری، انواع گوناگون آلاینده‌ها مانند فلزهای سنگین، نترات‌ها، آلاینده‌های زیستی و شیمیایی ناشی از فعالیت‌های صنعتی وارد منابع آب می‌شوند. رنگ و ترکیب‌های فنولی از جمله آلاینده‌های آلی موجود در پساب‌های شیمیایی هستند که به‌طور گسترده‌ای در صنایع نساجی، چرم، کاغذ، داروسازی و غیره استفاده می‌شوند [۱-۳]. روش‌های بسیاری برای حذف آلاینده‌ها توسعه یافته‌اند که می‌توان به اکسیداسیون شیمیایی، فرایندهای غشایی، رسوب، لجن فعال و... اشاره کرد که این روش‌ها به‌طور معمول پرهزینه،

* عهده دار مکاتبات

+E-mail: heshmatpour@kntu.ac.ir

آزمایش‌ها نشان دادند بهترین راندمان حذف (حدود ۱۰۰ درصد) پس از گذشت مدت زمان ۱۸۰ دقیقه مربوط به نسبت مولی ۰/۵ درصد نقره به روی است [۲۴]. فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت PANI/ZnO در تخریب رنگ متیلن بلو و مالاویت سبز تزییر تابش نور فرابنفش توسط اسکیزبیک^۳ و همکاران (۲۰۱۲) بررسی شد پس از گذشت ۵ ساعت بازده تخریب برای متیلن بلو ۷۹ و برای مالاویت سبز^۴ ۸۹ درصد اندازه گیری شد [۲۵]. نور^۵ و پارک (۲۰۱۸) میلادی) برای تخریب فوتوکاتالیستی پارانیتروفنول از نانو کامپوزیت rGO/ZrO₂/Ag₃PO₄ زیر تابش نور UV استفاده کردند. بازده تخریب پس از گذشت ۹۰ دقیقه ۹۷ درصد گزارش شد [۲۶]. در پژوهشی، ارشدنیا و همکاران (۲۰۱۷ میلادی) از نانوکامپوزیت SnFe₂O₄/SnO₂/PANI در تخریب همزمان متیلن بلو و متیل اورانژ استفاده کردند. نتیجه‌ها نشان داد که پس از گذشت ۳ ساعت تابش نور فرابنفش بازده تخریب برای متیلن بلو و متیل اورانژ به ترتیب ۴۶ و ۷۲ درصد می‌باشد [۲۷].

در این پژوهش، آلیس با نقره و سریم به منظور کاهش باز ترکیب الکترون-حفره و استفاده از یک پلیمر به دلیل ویژگی‌های الکتریکی و نوری یگانه، مانند ضریب جذب بالا، انتقال دهنده خوب الکترونی، تحرک بالای الکترون‌ها و پایداری درخشان صورت گرفت. نانوکامپوزیت نوین Ag-Ce-ZnO/PANI به روش شیمی تر^۶ و به صرفه سنتز شد. نانوکامپوزیت تهیه شده با فناوری‌های پراراش، میکروسکوپی، اسپکتروسکوپی تعیین ساختار شد. کارایی فوتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت در تخریب همزمان آلاینده‌های آلی متیلن بلو و پارانیتروفنول مورد بررسی قرار گرفت. نانوکامپوزیت تهیه شده در مقایسه با ZnO خالص و روی اکسید آلیس یافته با سریم و نقره، فعالیت فوتوکاتالیستی درخشانی را از خود نشان داد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

در پژوهش حاضر از روی استات دوآبه ۹۹/۹٪، سدیم هیدروکسید ۹۸/۹٪، نقره نیترات ۹۹/۹٪، سریم استات ۹۹/۹٪، آنیلین ۹۹/۵٪، آمونیوم پرسولفات ۹۸٪ و هیدروکلریک اسید ۳۷٪ ساخت شرکت مرک استفاده شد. در همه مرحله‌های آزمایش از آب یون‌زدایی شده بهره گرفته شد.

تاکنون نیمه‌رساناهای گوناگونی مانند WO₃، ZnO، TiO₂، CdS، ZnS، ZrO₂ و Fe₂O₃ و غیره به منظور فوتوکاتالیزگر مؤثر در فرایندهای فوتوکاتالیستی سنتز و مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۰]. در بین اکسیدهای فلزی، تیتانیوم اکسید به شکل آناتاز با شکاف انرژی ۳/۲ الکترون ولت و روی اکسید در فاز ورتزایت با شکاف انرژی ۳/۳۷ الکترون ولت بیش‌ترین استفاده را در فرایندهای فوتوکاتالیستی دارند ولی روی اکسید به دلیل ارزان بودن و صرفه اقتصادی کارآمدتر است. از مهم‌ترین برتری‌های ZnO می‌توان به پایداری شیمیایی، نوری و حرارتی، سازگار با محیط زیست، تجزیه مواد به ترکیب‌های بی‌خطر همچون آب و کربن دی اکسید، و امکان تهیه ریخت شناسی‌های گوناگون اشاره کرد. روی اکسید به دلیل ویژگی‌های دلخواه یادشده افزون بر حذف و تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها در سلول‌های خورشیدی، بو زدایی، دیودهای لیزری، حسگرها و جاذب نور UV در کرم‌های ضد آفتاب مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۱].

بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی روی اکسید به موضوع داغ در میان پژوهشگران در سال‌های اخیر تبدیل شده است. بیش‌ترین هدف‌های اصلاح ویژگی‌های نانوذره‌های ZnO به منظور استفاده در فرایندهای فوتوکاتالیستی عبارتند از: کاهش شکاف انرژی، کاهش احتمال باز ترکیب الکترون، افزایش سطح ویژه، افزایش توانایی جذب آلاینده روی سطح فوتوکاتالیست، سادگی جداسازی فوتوکاتالیست از محیط واکنش [۱۶-۱۲]. برای رسیدن به این اهداف به طور معمول روش‌هایی از قبیل آلیس با فلز و غیرفلز [۱۷] و یا کامپوزیت با سرامیک [۱۸]، پلیمر [۱۹]، گرافن [۲۰] و اکسیدهای فلزی [۲۱] به کار گرفته می‌شود. در پژوهش چاکرابارتی^۱ و همکار (۲۰۰۴ میلادی) برای تخریب متیلن بلو از نانوذره‌های روی اکسید در حضور نور UV استفاده شد و به بازده تخریب ۵۸ درصد بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه دست یافتند [۲۲]. در پژوهش وانگ^۲ و همکاران (۲۰۱۰ میلادی) تخریب فوتوکاتالیستی MB با استفاده از نانوکامپوزیت متخلل TiO₂-ZnO زیر تابش نور UV مورد مطالعه قرار گرفت. در مدت یک ساعت میزان تخریب حدود ۳۲ درصد به دست آمد [۲۳]. در پژوهش دیوبند و همکاران (۲۰۱۳ میلادی) عملکرد فوتوکاتالیستی نانوذره‌های Ag-ZnO با درصد‌های گوناگون از نقره در حذف پارانیتروفنول زیر تابش نور فرابنفش استفاده شد.

(۱) Chakrabarti

(۲) Wang

(۳) Eskizeybek

(۴) Malachite Green

(۵) Anwer

(۶) Wet Chemical

فرابنفش (UVC 15W) مورد مطالعه قرار گرفت. در طی انجام فرایند فوتوکاتالیستی مقدار مشخصی از کاتالیست (۳۰ میلی گرم) به ۱۰۰ میلی لیتر از مخلوط دارای متیلن بلو (۱۰ میلی گرم بر لیتر) و پارانیتروفنول (۱۰ میلی گرم بر لیتر) افزوده شد. به منظور تعادل جذب/واجذب سوسپانسیون در تاریکی به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. پس از تابش نور فرابنفش در زمان‌های مشخص نمونه برداری انجام شده (حدود ۲ میلی لیتر) و کاتالیست توسط سانتریفیوژ جدا شد. سپس غلظت باقی مانده هر دو آلاینده در مخلوط با استفاده از طیف سنجی UV-Vis اندازه گیری شد (بیشینه طول موج جذب متیلن بلو ۶۶۴ نانومتر و پارانیتروفنول ۴۰۰ نانومتر). سرانجام فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت از روی محاسبه و مقایسه میزان درصد بازده تخریب انجام شد. میزان درصد بازده تخریب با استفاده از معادله (۱) محاسبه می‌شود [۳۱]:

$$X \% = [(C_0 - C) / C_0] \times 100 \quad (1)$$

که در این رابطه C_0 غلظت اولیه محلول آلاینده و C غلظت محلول آلاینده در هر لحظه از نمونه برداری می‌باشد.

نتیجه‌ها و بحث

طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)

نمودارهای های مربوط به آنالیز XRD نمونه‌های ZnO و $Ag-Ce-ZnO$ در شکل ۱ قابل دیدن است. روی اکسید پیک‌های پراش در زوایای $31/8^\circ$ ، $34/4^\circ$ ، $36/2^\circ$ ، $47/5^\circ$ ، $56/6^\circ$ ، $62/9^\circ$ ، $66/4^\circ$ ، $67/9^\circ$ ، $69/1^\circ$ و $72/6^\circ$ و 77° که مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲)، (۲۰۱)، (۰۰۴) و (۲۰۲) منطبق با شماره کارت استاندارد ۱۴۴۵-۳۶ و ساختار هگزاگونال می‌باشد [۲۹]. در نمودار نمونه $Ag-Ce-ZnO$ در مقایسه با روی اکسید خالص پیک های پراش $38/1^\circ$ ، $44/3^\circ$ و $64/4^\circ$ مربوط به صفحه‌های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) ساختار مکعبی نقره منطبق با شماره کارت استاندارد ۰۷۸۳-۰۴ دیده می‌شود [۳۲]. افزون بر این پیک پراش در زاویه $28/7^\circ$ مربوط به صفحه (۱۱۱) بلور سریم اکسید منطبق با شماره کارت استاندارد ۰۷۹۲-۸۱ را نشان می‌دهد [۳۳]. برای نانوکامپوزیت $Ag-Ce-ZnO/PANI$ مجموعه‌ای از پیک‌های پراش مربوط به $Ag-Ce-$ و ZnO و $PANI$ وجود دارد. جایی که با علامت پیکان مشخص شده است مربوط به حضور پلی آنیلین آمورف می‌باشد. این نتیجه نشان می‌دهد که ساختار بلوری روی اکسید آلاینده با نقره و سریم پس از اصلاح با پلی آنیلین تغییری نکرده است [۳۴].

ساختار بلوری نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD, Philips Expert – MPD) تعیین شد. اندازه ذره‌ها با استفاده از رابطه شرر، با توجه به پهنای کامل در نصف بیشینه (FWHM) شدیدترین پیک پراش، محاسبه شد [۲۸]. ریخت شناسی سطح ترکیب‌های سنتز شده با استفاده از میدان نشری میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM, S4160 Hitachi Japan) مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی طیف جذب و خاصیت فوتوکاتالیستی با طیف سنجی فرابنفش – مرئی (UV-Vis, Perkin Elmer Lambda) انجام شد.

روش سنتز فوتوکاتالیست

نانوذره‌های ZnO و $Ag-Ce-ZnO$ با استفاده از روش هم‌رسوبی سازگار با محیط زیست بدون نیاز به دما و فشار بالا تهیه شد. به این منظور ۱۰۰ میلی لیتر محلول آبی ۰/۲۵ مولار روی استات دوآبه و ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۲/۵٪ حجمی/حجمی آب و اتانول ۲ مولار سدیم هیدروکسید تهیه شد و به طور جداگانه به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس به آرامی و همراه با هم زدن محلول سود به روی استات افزوده شده و به مدت ۲ ساعت هم زدن ادامه یافت. رسوب به دست آمده با سانتریفیوژ جمع آوری و طی ۳ مرحله با آب و اتانول شستشو و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد. سرانجام پودر خشک شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس کلسینه شد. به منظور افزودن عنصرهای Ag و Ce به نانوذره‌های ZnO مقدارهای مناسب نقره نیترات (۲ درصد مولی) و سریم استات (۴ درصد مولی) به محلول اولیه روی افزوده شد [۲۹]. شرایط دیگر واکنش ثابت نگه داشته شد. تهیه نانوکامپوزیت $Ag-Ce-ZnO/PANI$ به وسیله روش پلیمریزاسیون اکسیداتیو شیمیایی انجام گرفت. نخست مقدار ۱ گرم از نانوذره‌های $Ag-Ce-ZnO$ تهیه شده در ۲۵۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۱/۲ مولار دارای ۱ میلی لیتر آنیلین ریخته شد و به مدت ۲ ساعت تحت ارتعاش‌های فراصوت قرار گرفت. سپس ۲۰ میلی لیتر محلول آبی ۰/۰۵ مولار آمونیوم پر سولفات به آرامی طی هم زدن به این محلول فوق افزوده شد و پلیمریزاسیون به مدت ۱۲ ساعت ادامه یافت. سرانجام رسوب سبز رنگ سانتریفیوژ و ۳ مرحله با آب شستشو و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد [۳۰].

آزمایش‌های فوتوکاتالیستی

قابلیت فوتوکاتالیستی نانوذره‌های تهیه شده با استفاده از مخلوط متیلن بلو و پارانیتروفنول در فتوراکتور طراحی شده دارای منبع نور

روی اکسید خالص برابر $a=b=3/242 \text{ \AA}$ و $c=5/197 \text{ \AA}$ است. با ورود نقره و سریم در شبکه و جانشینی به جای روی پارامترهای شبکه تغییر جزئی کرده است. با توجه به شعاع یونی بزرگتر نقره ($\text{Ag}^+=1/22 \text{ \AA}$) و سریم ($\text{Ce}^{4+}=0/87 \text{ \AA}$) نسبت به روی ($\text{Zn}^{2+}=0/74 \text{ \AA}$)، افزایش پارامترهای شبکه تأییدی بر حضور یون‌های نقره و سریم در شبکه بلوری روی اکسید می‌باشد [۳۷].

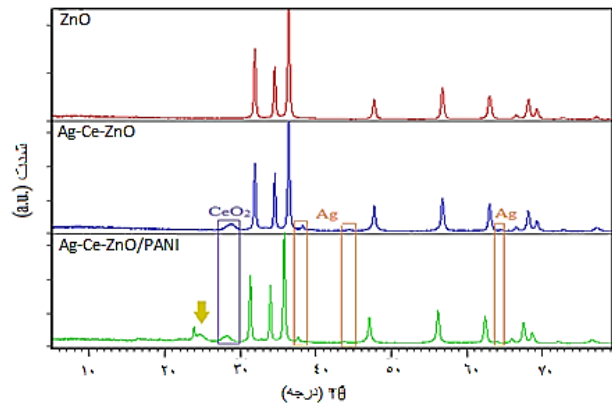
تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)
برای بررسی ریخت شناسی نمونه‌های سنتز شده از تصویرهای FESEM استفاده شد. شکل ۲ تصویرهای FESEM مربوط به نمونه‌های ZnO ، Ag-Ce-ZnO و Ag-Ce-ZnO/PANI را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در تصویرهای مربوطه هم دیده می‌شود، نانوذره‌های روی اکسید ریخت شناسی کروی غیرمتناجس همراه با کلوخگی و تجمع را نشان می‌دهد. آرایش با نانوذره‌های نقره و سریم با حفظ ریخت شناسی سبب از بین رفتن کلوخگی شده است. برای نانوکامپوزیت Ag-Ce-ZnO/PANI نانوذره‌های روی اکسید آلاینده با نقره و سریم در ماتریس پلی آنیلین طی واکنش پلیمراسیون توزیع شده‌اند.

بررسی طیف جذب

شکل ۳ طیف UV-Vis نمونه‌های ZnO ، Ag-Ce-ZnO ، PANI و Ag-Ce-ZnO/PANI را نشان می‌دهد که ویژگی‌های نوری و تعامل‌ها در نانوکامپوزیت را توضیح می‌دهد. برای تهیه طیف UV-Vis مقدار معینی از نمونه‌ها با استفاده از حمام فراصوت در اتانول پراکنده^۱ شد و سوسپانسیون به دست آمده انجام آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. برای نمونه روی اکسید لبه جذب در ۳۷۰ نانومتر دیده شد (شکل ۳a). همان‌گونه که در شکل ۳b دیده می‌شود به علت پیدایش سطوح انرژی جدید در شکاف انرژی روی اکسید و در پی آن انتقال بار بین روی اکسید و یون‌های فلزی لبه جذب Ag-Ce-ZnO (۳۷۹ نانومتر) یک جابه‌جایی طول موج به سمت طول موج‌های بیشتر که به اصطلاح "جابه‌جایی قرمز" گفته می‌شود نسبت به ZnO از خود نشان می‌دهد، که می‌تواند شاهدی بر حضور Ag و Ce باشد [۳۸]. در طیف UV-Vis پلی آنیلین خالص (شکل ۳c) یک پیک جذب در ۳۷۵ نانومتر که به انتقال‌ها اختصاص داده می‌شود و یک شانه در ۴۴۰ نانومتر مربوط به انتقال‌های پلارون^۲ به روشنی دیده

جدول ۱- پارامترهای شبکه روی اکسید و روی اکسید آلاینده با نقره و سریم.

نمونه	a (Å)	c (Å)
ZnO	۳/۲۴۲	۵/۱۹۷
Ag-Ce-ZnO	۳/۲۴۹	۵/۲۰۱



شکل ۱- آنالیز XRD نمونه‌های ZnO ، Ag-Ce-ZnO و Ag-Ce-ZnO/PANI .

متوسط اندازه بلوری نمونه‌ها با استفاده از معادله شرر (معادله (۲)) محاسبه می‌شود:

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

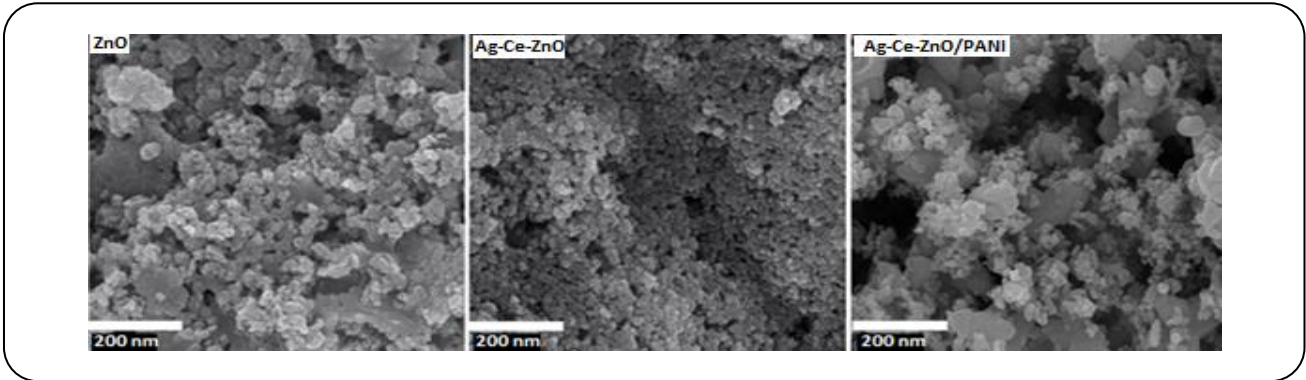
که در این رابطه λ طول موج اشعه ایکس، θ زاویه براگ، β پهنای پیک پراش در نصف ارتفاع، 0.9 ضریب تصحیح و D متوسط اندازه بلور است [۳۵]. با استفاده از این رابطه اندازه بلوری نمونه‌های ZnO ، Ag-Ce-ZnO و Ag-Ce-ZnO/PANI به ترتیب ۲۸، ۳۵ و ۴۲ نانومتر تخمین زده شد.

به منظور بررسی دقیق‌تر اثر آرایش نقره و سریم در شبکه هگزاگونال ورتزایت روی اکسید، پارامتر شبکه a و c به استفاده از معادله (۳) محاسبه شد [۳۶]:

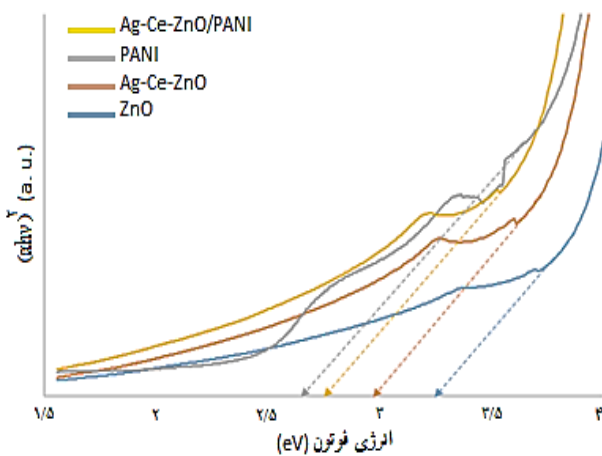
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + l^2 / c^2 \quad (3)$$

که در این معادله d فاصله بین صفحه‌های بلوری، h ، k و l اندیس‌های میلر و a ، b و c ثابت‌های شبکه است. همان‌گونه که در جدول ۱ دیده می‌شود پارامترهای شبکه

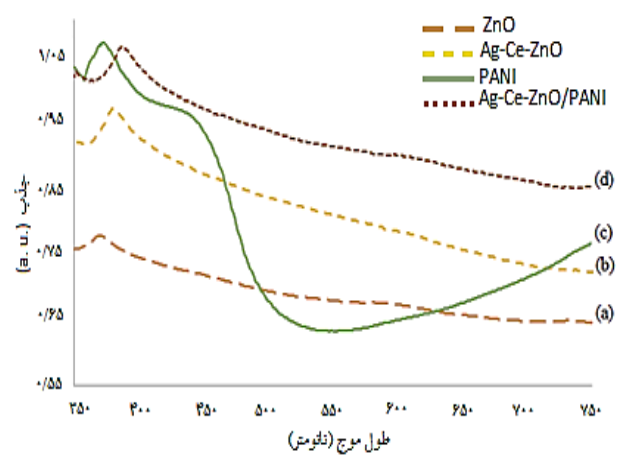
(۱) Disperse



شکل ۲- تصویرهای FESEM نمونه‌های ZnO، Ag-Ce-ZnO، و Ag-Ce-ZnO/PANI.



شکل ۴ - نمودار تائوک نمونه‌های ZnO، Ag-Ce-ZnO، PANI و Ag-Ce-ZnO/PANI.



شکل ۳- طیف UV-Vis نمونه‌های ZnO، Ag-Ce-ZnO، PANI و Ag-Ce-ZnO/PANI.

$$\alpha = (2.3026 \times 10^3) A/l \quad (5)$$

که در آن، l طول مسیر اپتیکی (۱cm) و A مقدار جذب نمونه است. با ترسیم نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون یابی داده‌ها مقدارهای شکاف انرژی ۳/۲۵، ۳، ۲/۷۸ و ۲/۶۶ الکترون ولت به ترتیب برای نمونه‌های ZnO، Ag-Ce-ZnO، PANI و Ag-Ce-ZnO/PANI در دمای محیط با توجه به شکل ۴ به دست آمد.

کاربرد فوتوکاتالیستی

به منظور بررسی کارایی نانو مواد ZnO، Ag-Ce-ZnO و Ag-Ce-ZnO/PANI در تخریب نوری همزمان متیلن بلو و پارانیتروفنول زیر نور فرابنفش طیف جذبی مخلوط واکنش در زمان‌های گوناگون مورد بررسی قرار گرفت که نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۵

می‌شود [۳۹]. نانوکامپوزیت Ag-Ce-ZnO/PANI جذب قوی در ۳۸۷ نانومتر را نسبت Ag-Ce-ZnO نشان می‌دهد (شکل ۳d). این افزایش جذب را می‌توان به تحریک الکترون از HOMO به LUMO پلی آنیلین نسبت داد، که موجب بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت Ag-Ce-ZnO/PANI خواهد شد [۴۰]. به منظور تعیین شکاف انرژی می‌توان از رابطه تائوک^۱ (معادله (۴)) استفاده کرد [۴۱].

$$(\alpha hv) = (hv - E_g)^{n/2} \quad (4)$$

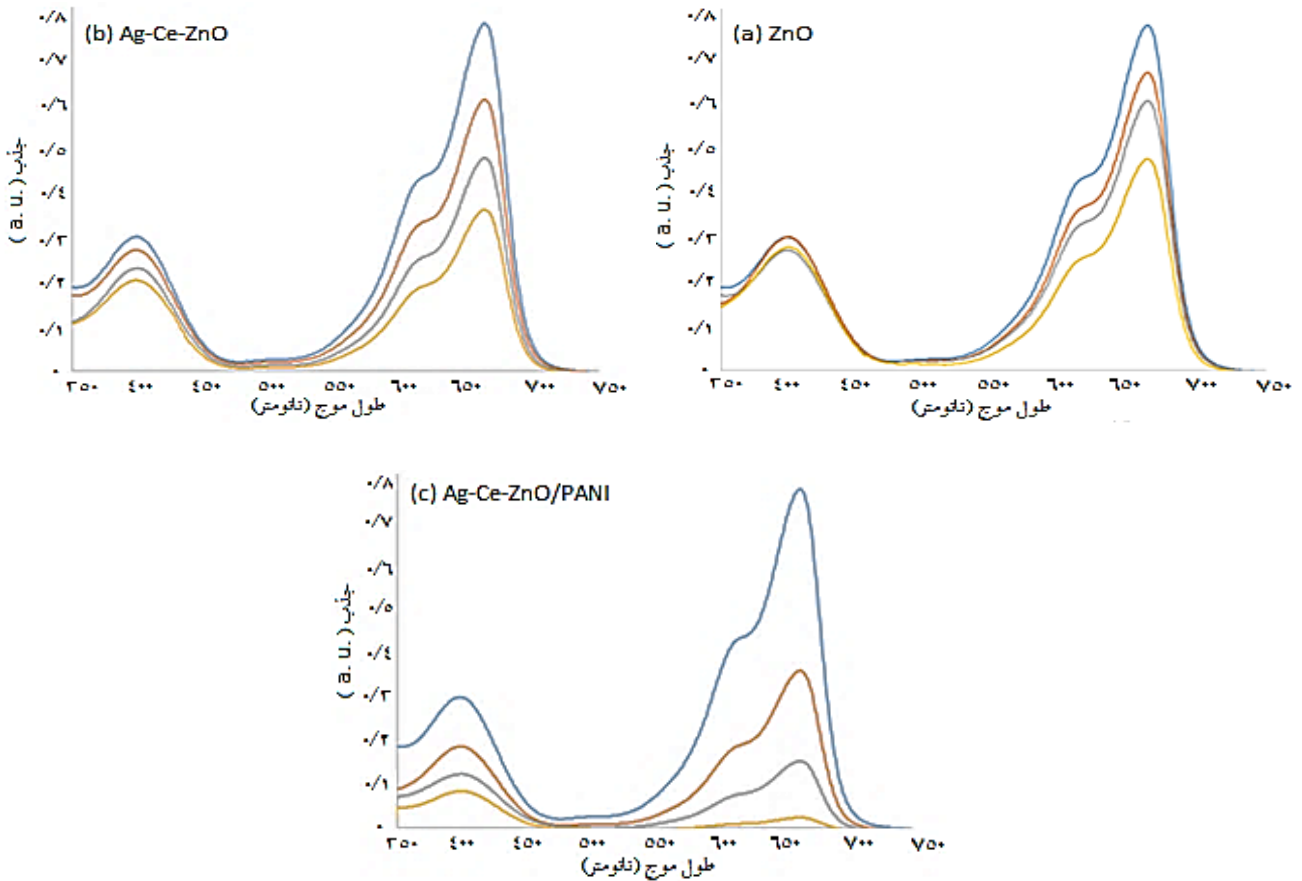
که در این رابطه α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی فوتون‌ها، E_g شکاف انرژی و n برای گذار مستقیم ۱ است. برای محاسبه ضریب جذب از معادله (۵) استفاده شده است [۴۲].

(۱) Polaron

(۲) Tauc

جدول ۲- درصد تخریب متیلن بلو و پارانیتروفنول.

فوتوکاتالیست	زمان	درصد تخریب متیلن بلو	درصد تخریب پارانیتروفنول
ZnO	۶۰	۳۰	۵
Ag-Ce-ZnO	۶۰	۴۲	۲۳
Ag-Ce-ZnO/PANI	۶۰	۸۸	۵۶



شکل ۵- تغییرهای طیف جذبی UV-Vis برای تخریب همزمان متیلن بلو و پارانیتروفنول.

دیده می‌شود در نبود فوتوکاتالیست میزان تخریب بسیار پایین است. افزون بر این، می‌توان به روشنی دید که تخریب آلاینده‌های متیلن بلو (شکل ۱۶) و پارانیتروفنول (شکل ۱۱۶) توسط نانوکامپوزیت Ag-Ce-ZnO/PANI بسیار کارآمدتر از نمونه های ZnO و Ag-Ce-ZnO می‌باشد (شکل ۱۶-b-d).

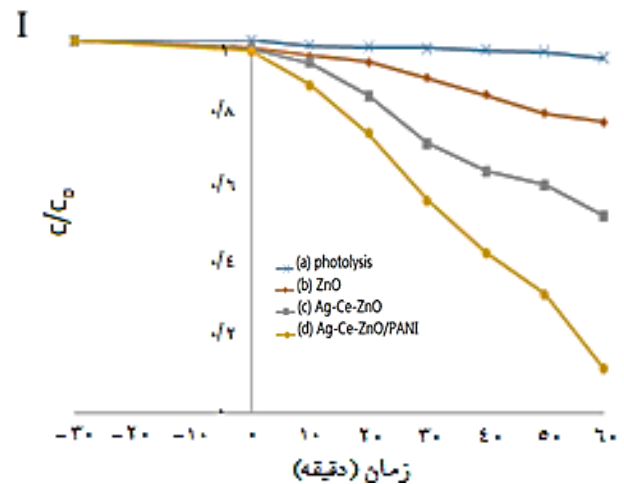
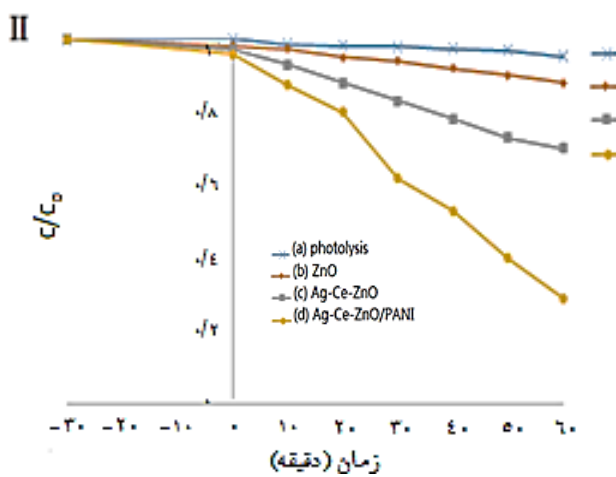
نمودار $-\ln C_t/C_0$ بر حسب زمان برای فوتوکاتالیست‌های گوناگون در شکل ۷ نشان داده شده است که این نمودار از نظر سنتی از سنتیک واکنش‌های شبه مرتبه اول پیروی می‌کند.

نشان داده شده است. باتوجه به نمودارهای تخریب رنگ زیر دیده شد که با گذشت زمان و افزایش زمان تابش، بازده تخریب رو به افزایش است. بنابراین در طی ۶۰ دقیقه بازه‌ی جذب کاهش یافته و در نتیجه فرایند تخریب و رنگ‌زدایی به سمت کامل شدن پیش می‌رود. جدول ۲ میزان بازده تخریب فوتوکاتالیست‌ها را نشان می‌دهد.

برای بررسی بیشتر، جذب مخلوط واکنش با زمان در طول موج‌های ۴۶۴ و ۶۶۴ نانومتر دنبال شد (شکل ۶). همان‌گونه که در شکل ۶a

جدول ۳- مقادارهای k و R² نمونه‌ها در تخریب متیلن بلو و پارانیتروفنول.

تخریب پارانیتروفنول		تخریب متیلن بلو		فوتوکاتالیست
R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	
۰/۸۸۸	۰/۰۰۲۴	۰/۹۶۶	۰/۰۰۸۵	ZnO
۰/۹۹	۰/۰۰۷۶	۰/۹۷۹	۰/۰۲۲۴	Ag-Ce-ZnO
۰/۹۹۷	۰/۰۳۲۹	۰/۹۸۹	۰/۰۵۵۳	Ag-Ce-ZnO/PANI



شکل ۶- ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیست‌های سنتزی در تخریب همزمان (I) متیلن بلو و (II) پارانیتروفنول.

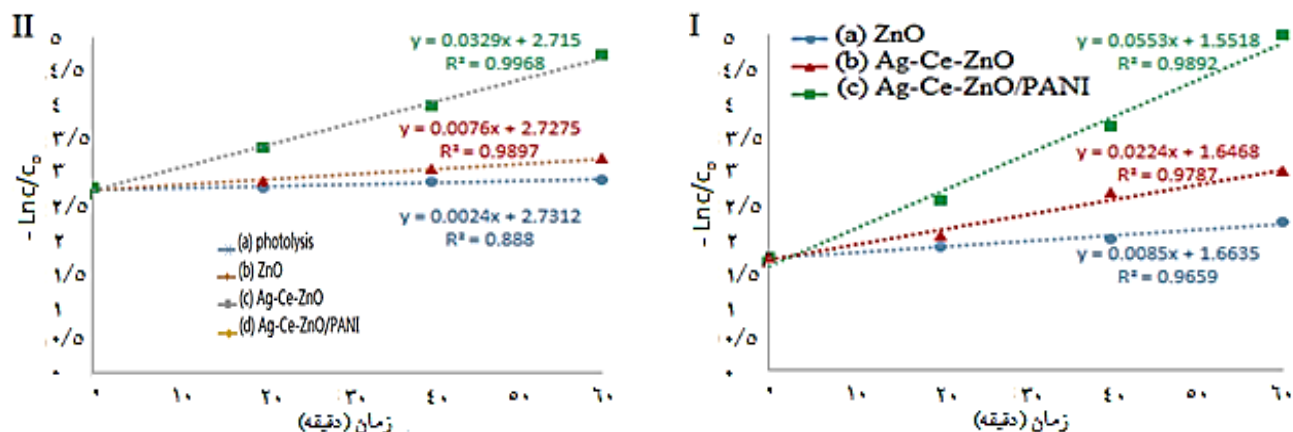
نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نانومواد ZnO، Ag-Ce-ZnO و Ag-Ce-PANI به روش ساده شیمیایی مرطوب سنتز شدند. اندازه، ویژگی‌های ساختاری و نوری این نانومواد با فناوری‌های XRD، FESEM و UV-Vis معین شد. رفتار فوتوکاتالیستی نمونه‌های تهیه شده در تخریب همزمان آلاینده‌های آلی متیلن بلو و پارانیتروفنول مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد نانوکامپوزیت Ag-Ce-ZnO/PANI با ۸۸ درصد تخریب متیلن بلو و ۵۶ درصد تخریب پارانیتروفنول عملکرد فوتوکاتالیکی بهتری در مقایسه با روی اکسید خالص و روی اکسید آلیاژ یافته با نقره و سریم را دارا می‌باشد. در مطالعه‌های سینتیکی مشخص شد که تخریب فوتوکاتالیستی از سینتیک واکنش‌های مرتبه اول پیروی می‌کند. همچنین بیشترین مقدار ثابت سرعت برای نانوکامپوزیت Ag-Ce-ZnO/PANI است که نشان‌دهنده بهبود تخریب فوتوکاتالیستی در مقایسه با ZnO

معادله (۶) سینتیک واکنش‌های شبه مرتبه اول را نشان می‌دهد [۴۳]:

$$-\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = k \cdot t + A \quad (6)$$

در این رابطه C₀ غلظت اولیه، C_t غلظت در زمان مشخص و k' ثابت سرعت فرایند تخریب می‌باشد. جدول ۳ مقادارهای ثابت سرعت (k) و ضریب هم‌بستگی (R²) را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود ثابت‌های سرعت تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های متیلن بلو و پارانیتروفنول، برای نانوکامپوزیت Ag-Ce-ZnO/PANI به ترتیب ۰/۰۵۵۳ و ۰/۰۳۲۹ به دست آمده است. این مقادارها به ترتیب ۶ و ۱۳ برابر بزرگ‌تر از مقادارهای ثابت سرعت برای نانوذره‌های روی اکسید خالص است که از مزایای استفاده از نانوکامپوزیت Ag-Ce-ZnO/PANI برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی می‌باشد.



شکل ۷- نمودار سینتیکی واکنش مرتبه اول برای (I) متیلن بلو و (II) پارائیتروفنول

قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی این کار پژوهشی اعلام می‌دارند.

و Ag-Ce-ZnO می‌باشد. می‌توان گفت افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی برای نانوکامپوزیت سنتز شده در نتیجه‌ی کاهش بازترکیب الکترون-حفره، افزایش هدایت الکتریکی و افزایش جذب توسط آرایش با کاتیون‌های فلزی و افزودن پلی آنیلین صورت گرفته است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۴/۳۰

مراجع

- [1] Wang J., Fan X.M., Wu D.Z., Dai J., Liu H., Liu H.R., Zhou Z.W., Fabrication of CuO/T-ZnO Nanocomposites Using Photo-deposition and Their Photocatalytic Property, *Appl. Surf. Sci.*, **258**(5): 1797-1805 (2011).
- [2] Sun C., Fu Y., Wang Q., Xing L., Liu B., Xue X., Ultrafast Piezo-Photocatalytic Degradation of Organic Pollutions by Ag₂O/Tetrapod-ZnO Nanostructures Under Ultrasonic/UV Exposure, *RSC Adv.* **6**: 87446- 87453 (2016).
- [3] چمنی م، فلاح شجاعی ع، معرفی نانوفوتوکاتالیست Sb/TiO₂-Fe₃O₄ سازگار با محیط زیست برای حذف ترکیبات فنولی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۷**(۴): ۲۳ تا ۳۵ (۱۳۹۷).
- [4] Chong M.N., Jin B., Chow Ch., Saint Ch., Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review, *Water Res.*, **44**(10): 2997-3027 (2010).
- [5] Huang J. J., Hu H. Y., Tang F., Li Y., Lu S. Q., Lu Y., Inactivation and Reactivation of Antibiotic-Resistant Bacteria by Chlorination in Secondary Effluents of a Municipal Wastewater Treatment Plant, *Water Res.* **45**(9): 2775-2781 (2011).
- [6] Haaken D., Schmalz V., Dittmar T., Worch E., Limits of UV Disinfection: UV/Electrolysis Hybrid Technology as a Promising Alternative for Direct reuse of Biologically Treated Wastewater, *J. Water Supply Res. Technol. - AQUA.*, **62**(7): 442-451 (2013).

- [7] Raizada P., Sudhaik A., P. Singh P., [Photocatalytic Water Decontamination Using Graphene and ZnO Coupled Photocatalysts: A Review](#), *Mater. Sci. for Energy Technol.*, **2(3)**: 509-525 (2019).
- [8] Senthilraja A., Subash B., Krishnakumar B., Rajamanickam D., Swaminathan M., Shanthy M., [Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Co-Doped Ag–Au–ZnO for MB Dye Degradation Under UV-A Light](#) *Mater. Sci. Semicond. Process*, **22**: 83-91 (2014).
- [9] Benalioua B., Mansour M., Bentouami A., Boury B., Elandaloussi E., [The Layered Double Hydroxide Route to Bi–Zn Co-Doped TiO₂ with High Photocatalytic Activity Under Visible Light](#), *J. Hazard. Mater.*, **288**: 158-167 (2015).
- [10] Raizada P., Singh P., Kumar A., Sharma G., Pare B., Jonnalagadda S., Thakur P., [Solar Photocatalytic Activity of Nano-ZnO Supported on Activated Carbon or Brick Grain Particles: Role of Adsorption in Dye Degradation](#), *Appl. Catal., A*, **486**: 159-169 (2014).
- [11] Abbasi M. A., Ibupoto Z. H., Khan A., Nur O., Willander M., [Fabrication of UV Photo-Detector Based on Coral Reef Like p-NiO/n-ZnO Nanocomposite Structures](#), *Mater. Lett.*, **108**: 149-152 (2013).
- [12] Yu Z., Yin L.C., Xie Y., Liu G., Ma X., Cheng H. M., [Crystallinity-Dependent Substitutional Nitrogen Doping in ZnO and Its Improved Visible Light Photocatalytic Activity](#), *J. Colloid Interface Sci.* **400**: 18-23 (2013).
- [13] Dong Ch., Xiao X., Chen G., Guan H., Wang Y., [Synthesis and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue over p-n Junction Co₃O₄/ZnO Core/Shell Nanorods](#), *Mater. Chem. Phys.*, **155**: 1-8 (2015).
- [14] Wu H., Lin Sh., Chen Ch., Liang W., Liu X., Yang H., [A New ZnO/rGO/Polyaniline Ternary Nanocomposite as Photocatalyst with Improved Photocatalytic Activity](#), *Mater. Res. Bull.*, **83**: 434-441 (2016).
- [15] Lam S.M., Sin J.C., Abdullah A.Z., Mohamed A.R., [Degradation of Wastewaters Containing Organic Dyes Photocatalysed by Zinc Oxide: A Review](#), *Desalin. Water Treat.* **41**: 131-169 (2012).
- [16] Ma J., Qi J., Yao Ch., Cui B., Zhang T., Li D., [A Novel Bentonite-Based Adsorbent for Anionic Pollutant Removal from Water](#), *Chem. Eng. J.* **200–202**: 97-103 (2012).
- [17] Wenckstern H., Schmidt H., Brandt M., Lajn A., Pickenhain R., Lorenz M., Grundmann M., Hofmann D.M., Polity A., Meyer B.K., Saal H., Binnewies M., Börger A., Becker K.D., Tikhomirov V.A., Jug K., [Anionic and Cationic Substitution in ZnO](#), *Prog. Solid State Chem.* **37(2-3)**: 153-172 (2009).
- [18] Pourtaheri A., Nezamzadeh-Ejhih A., [Enhancement in Photocatalytic Activity of NiO by Supporting onto an Iranian Clinoptilolite Nano-Particles of Aqueous Solution of Cefuroxime Pharmaceutical Capsule](#), *Spectrochimica Acta A*, **137**: 338-344 (2015).
- [19] Lv H., Ji G., Yang Zh., Liu Y., Zhang X., Liu W., Zhang H., [Enhancement Photocatalytic Activity of the Graphite-Like C₃N₄ Coated Hollow Pencil-Like ZnO](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **450**: 381-387 (2015).

- [20] Chang X., Li Zh., Zhai X., Sun Sh., Gu D., Dong L., Yin Y., Zhu Y., [Efficient Synthesis of Sunlight-Driven ZnO-Based Heterogeneous Photocatalysts](#), *Mater. Design*, **98**: 324-332 (2016).
- [21] Adhikari S., Sarkar D., [Metal Oxide Semiconductors for Dye Degradation](#), *Mater. Res. Bull.*, **72**: 220-228 (2015).
- [22] Chakrabarti S., Dutta B. K., [Photocatalytic Degradation of Model Textile Dyes in Wastewater Using ZnO as Semiconductor Catalyst](#), *J. Hazard. Mater. B*, **112**: 269-278 (2004).
- [23] Wang H.Y., Yang Y., Li X., Li L. J., Wang C., [Preparation and Characterization of Porous TiO₂/ZnO Composite Nanofibers via Electrospinning](#), *Chin. Chem. Lett.*, **21**: 1119-1123 (2010)
- [24] Divband B., Khatamian M., Kazemi Eslamian G.R., Darbandi M., [Synthesis of Ag/ZnO Nanostructures by Different Methods and Investigation of Their Photocatalytic Efficiency for 4-Nitrophenol Degradation](#), *Appl. Surf. Sci.*, **284**: 80-86 (2013).
- [25] Eskizeybek V., Sari F., Gülce H., Gülce A., Avcı A., [Preparation of the New Polyaniline/ZnO Nanocomposite and Its Photocatalytic Activity for Degradation of Methylene Blue and Malachite Green Dyes Under UV and Natural Sun Lights Irradiations](#), *Appl. Catal. B*, **119- 120**: 197– 206 (2012).
- [26] Anwer H., Park J. W., [Synthesis and Characterization of a Heterojunction rGO/ZrO₂/Ag₃PO₄ Nanocomposite for Degradation of Organic Contaminant](#), *J. Hazard. Mater.*, **358**:416-426 (2018).
- [27] Arshadnia I., Movahedi M., Rasouli N., [SnFe₂O₄/SnO₂/PANI Magnetically Separable Photocatalyst for Decolorization of Two Dye Mixture in Aqueous Solution](#), *Surf. Interface*, **8**: 91-96, (2017).
- [28] Sharma N., Jha R., Baghel S., Sharma D., [Study on Photocatalyst Zinc Oxide Annealed at Different Temperatures for Photodegradation of Eosin Y Dye](#), *J. Alloys Compd.*, **695**: 270-279 (2017).
- [29] Soto- Vázquez L., Cotto M., Morant C., Duconge J., Márquez F., [Facile Synthesis of ZnO Nanoparticles and Its Photocatalytic Activity in the Degradation of 2-Phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid](#), *J. Photochem. Photobiol., A*, **332**: 331-336 (2017).
- [30] Singh R., Choudhary R.B., [Optical Absorbance and Ohmic Behavior of PANI and PANI/ZnO Nanocomposites for Solar Cell Application](#), *Optik* **127**: 11398–11405 (2016).
- [31] Pandiselvi K., Thambidurai S., [Synthesis of Porous Chitosan–Polyaniline/ZnO Hybrid Composite and Application for Removal of Reactive Orange 16 Dye](#), *Colloids Surf. B*, **108**: 229-238 (2013).
- [32] Ding W., Zhao L., Yan H., Wang X., Liu X., Zhang X., Huang X., Hang R., Wang Y., Yao X., Tang B., [Bovine Serum Albumin Assisted Synthesis of Ag/Ag₂O/ZnO Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity Under Visible Light](#), *Colloids Surf. A*, **568**: 131-140 (2019).
- [33] Ahmad M., Ahmed E., Zafar F., Khalid N.R., Niaz N.A., Hafeez A., Ikram M., Ajmal Khan M., Zhanglian H., [Enhanced Photocatalytic Activity of Ce-Doped ZnO Nanopowders Synthesized by Combustion Method](#), *J. Rare Earth.*, **33**: 255-262 (2015).

- [34] Chatterjee M. J., Ahamed S. T., Mitra M., Kushi Ch., Mondal A., Banerjee D., [Visible-Light Influenced Photocatalytic Activity of Polyaniline -Bismuth Selenide Composites for the Degradation of Methyl Orange, Rhodamine B and Malachite Green Dyes](#), *Appl. Surf. Sci.*, **470**: 472-483 (2019).
- [35] Kumar A., Subash B., Krishnakumar B., Sobral A. J.F.N., Sankaran K.R., [Synthesis, Characterization and Excellent Catalytic Activity of Modified ZnO Photocatalyst for RR 120 Dye Degradation Under UV-A and Solar Light Illumination](#), *J. Water. Process. Eng.*, **13**: 6-15 (2016).
- [36] Kasi G., Seo J., [Influence of Mg Doping on the Structural, Morphological, Optical, Thermal, and Visible-Light Responsive Antibacterial Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized via Co-Precipitation](#), *Mater. Sci. Eng. C*, **98**: 717-725 (2019).
- [37] Sin J., Lam S., Lee K., Mohamed A., [Preparation of Cerium-Doped ZnO Hierarchical Micro/Nanospheres with Enhanced Photocatalytic Performance for Phenol Degradation under Visible Light](#), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **409**: 1-10 (2015).
- [38] Subash B., Krishnakumar B., Velmurugan R., Swaminathan M., Shanthi M., [Synthesis of Ce Co-Doped Ag-ZnO Photocatalyst with Excellent Performance for NBB Dye Degradation Under Natural Sunlight Illumination](#), *Catal. Sci. Technol.*, **2**: 2319-2326 (2012).
- [39] Kumar A., Billa S., Chaudhary S., Kumar A.B.V. K., Raman Ch.V.V., Kim D., [Ternary Nanocomposite for Solar Light Photocatalytic Degradation of Methyl Orange](#), *Inorg. Chem. Commun.*, **97**: 191-195 (2018).
- [40] Mitra M., Ghosh A., Mondal A., Kargupta K., Ganguly S., Banerjee D., [Facile Synthesis of Aluminium Doped Zinc Oxide-Polyaniline Hybrids for Photoluminescence and Enhanced Visible-Light Assisted Photo-Degradation of Organic Contaminants](#), *Appl. Surf. Sci.*, **402**: 418-428 (2017).
- [41] Klubnuan S., Suwanboon S., Amornpitoksuk P., [Effects of Optical Band Gap Energy, Band Tail Energy and Particle Shape on Photocatalytic Activities of Different ZnO Nanostructures Prepared by a Hydrothermal Method](#), *Opt. Mater.*, **53**: 134-141 (2016).
- [42] Praveen R., Beautlin Chandreshia C.T., Ramaraj R., [Silicate Sol-Gel Matrix Stabilized ZnO-Ag Nanocomposites Materials and Their Environmental Remediation Applications](#), *J. Environ. Chem. Eng.*, **6**: 3702-3708 (2018).
- [43] Gu Ch., Cheng Ch., Huang H., Wong T., Wang N., Zhang T.Y., [Growth and Photocatalytic Activity of Dendrite-Like ZnO@Ag Heterostructure Nanocrystals](#), *Cryst. Growth Des.*, **9**: 3278-3285 (2009).