



دانشکده: شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز مورفولوژی های مختلف نانو ساختارهای ZnO/Au و ZnO و مطالعه فعالیت
فتوکاتالیزوری آنها در تخریب نوری رنگدانه

بهاره فهیمی راد

اساتید راهنما:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

استاد مشاور:

دکتر بهرام بهرامیان

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیر ماه ۱۳۹۰

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین
پشتیبان اند
به پاس قلب های بزرگشان که فریاد رس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت
می گراید

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند

خواهران و برادر عزیزم

که دلشاد از شادیشان و دلگرم از دیدار وجودشان هستم
کسانی که صمیمانه ترین پشتیبان در مراحل مختلف زندگی ام بوده اند

تشکر و قدردانی

الهی ادای شکر تو را هیچ زبانی نیست و دریای فضل تو را هیچ کران نیست و حقیقت تو بر هیچکس عیان نیست، هدایت کن بر ما رهی که بهتر از آن نیست.

اکنون که به یاری خداوند متعال این دوره را به پایان رسانده‌ام، به رسم ادب و احترام بر خود واجب می‌دانم از حمایت‌های بی دریغ پدرم که تا به امروز همیشه یاور و پشتیبانم در زندگی و تحصیل بوده است و مادر عزیزم، معلم مهربانم که قلم نوشتن به دستم داد و زیباترین کلمات را با آموختن الفبا به من آموخت و همیشه و در همه حال دعاهایش بدرقه راهم و راهنمایی‌هایش روشنگر راهم بوده است و همچنین زحمات استادان عزیز و بزرگوaram جناب آقایان دکتر منصور عرب و دکتر دکتر قدمعلی باقریان که علاوه بر تحقیق و پژوهش با نظرات ارزنده و مدبرانه‌ی خود بهتر فکر کردن، بهتر زندگی کردن و بهتر بودن را به من آموختند صمیمانه سپاسگزارم.

از اساتید ارجمند و گرامی جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان که زحمت مشاوره و سرکار خانم دکتر مصدralامور و جناب آقای دکتر ناصر گودرزی که زحمت داوری و تصحیح این پایان نامه را متقبل شدند و از دیگر اساتید گرانقدری که در طول دوره کارشناسی و کارشناسی ارشد افتخار شاگردیشان را داشتم صمیمانه سپاسگزارم.

از کمکهای بی دریغ دوستانم، خانم مریم خسروی مقدم، خانم مه‌دا نصرالله زاده، خانم سمیرا برومند، خانم صفورا کاویان و همچنین آقای مهدی محمدرضایی، آقای علی مخلصیان، آقای مجید میرحیدری، آقای وحید مصیبی و هم اتاقیهایم و به ویژه از کمک های بی دریغ برادرم مهدی فهیمی راد نهایت تشکر و سپاسگزاری را دارم.

چکیده

در این پروژه، نانو ساختارهای ZnO و ZnO/Au با مورفولوژی‌های مختلف با اشکالی نظیر: دوکی، ستاره، گل و چند میله‌ای به طور موفقیت آمیزی از طریق یک روش ساده با استفاده از نانو ذرات طلا که با آلیگوانیلین پوشیده شده اند، تهیه شدند. نانو ساختارهای بدست آمده به وسیله پراش اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروآنالیز تفرق انرژی اشعه X (EDX) مشخصه یابی شدند. فعالیت فتوکاتالیستی پودرهای ZnO/Au تهیه شده با مورفولوژی‌های مختلف با تخریب متیل اورانژ در محلول آبی در اثر تابش فرابنفش بررسی شدند. در تخریب فتوکاتالیستی متیل اورانژ، ZnO/Au در مقایسه با ZnO خالص برای تمام مورفولوژی‌های مطالعه شده، فعالیت بهتری را نشان دادند. به علاوه نتایج حاصله وجود یک ارتباط نزدیک بین فعالیت فتوکاتالیستی و نوع مورفولوژی را نشان داد. بر اساس نتایج به دست آمده، مشخص شد که ZnO/Au با مورفولوژی چند میله ای فعالیت فتوکاتالیستی بهتری در مقایسه با سایر مورفولوژی‌ها دارد.

کلمات کلیدی: تخریب نوری، اکسید روی، اکسید روی- طلا، متیل اورانژ

فصل اول-مقدمه

۱-۱- فناوری نانو	۲
۲-۱- طبقه بندی نانو مواد	۳
۳-۱- نانو ذرات	۴
۴-۱- روش های ساخت	۵
۵-۱- روش های مشخصه یابی	۶
۱-۵-۱- میکروسکوپ الکترونی	۶
۲-۵-۱- طیف سنجی پراش اشعه ایکس	۸
۶-۱- عناصر پایه در فناوری نانو	۹
۷-۱- تصفیه آب	۱۱
۱-۷-۱- انواع آلاینده های آب	۱۱
۲-۷-۱- آلودگی های رنگی	۱۲
۸-۱- انواع فرایندهای حذف آلاینده های رنگی	۱۴
۱-۸-۱- فرایندهای فیزیکی	۱۵
۲-۸-۱- فرایندهای بیولوژیکی	۱۵
۳-۸-۱- فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOPS)	۱۶
۱-۳-۸-۱- فتولیز	۱۶
۲-۳-۸-۱- فنتون و فتوفنتون	۱۷
۳-۳-۸-۱- اوزوناسیون و فتواوزوناسیون	۱۸
۴-۳-۸-۱- تخریب فتوکاتالیستی	۱۸
۹-۱- روشهای اصلاح نیمه هادی ها	۲۱
۱-۹-۱- اصلاح نیمه رسانا به وسیله رنگینه ها	۲۱
۲-۹-۱- اصلاح نیمه رسانا به وسیله کوپل نیمه رسانای دیگر	۲۲
۳-۹-۱- اصلاح نیمه رسانا به وسیله وارد کردن فلزات واسطه	۲۳
۱۰-۱- اکسید روی	۲۴
۱۱-۱- مورفولوژی های مختلف اکسید روی	۲۵
۱۲-۱- فعالیت کاتالیستی نانو ذرات طلا و کاربردهای آن	۲۶
۱۳-۱- مروری بر کارهای انجام شده روی سنتز نانو ساختارهای ZnO/Au و بررسی کاربرد آن	۲۸

فصل دوم - تجربی

- ۱-۲- سنتز مورفولوژی های مختلف نانوساختارهای ZnO و ZnO/Au و مطالعه فعالیت فتوکاتالیزوری آنها در تخریب نوری متیل اورانژ ۳۲
- ۲-۲- مواد شیمیایی مورد نیاز ۳۲
- ۳-۲- تهیه محلول های مورد استفاده ۳۳
- ۴-۲- دستگاه های مورد استفاده ۳۴
- ۵-۲- سنتز نانو ذرات طلا آنیلین دار شده ۳۵
- ۶-۲- سنتز نانو ساختارهای اکسید روی- طلا و نانو ساختارهای اکسیدروی با مورفولوژی های متفاوت ۳۵
- ۷-۲- مشخصه یابی نانو ساختارهای سنتز شده ۳۶
- ۸-۲- بررسی کارایی نانوساختارهای ZnO/Au در تخریب و رنگبری آلاینده متیل اورانژ ۴۶
- ۱-۸-۲- رسم طیف جذبی ۴۶
- ۹-۲- بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر کارایی فتوکاتالیست در رنگبری و تخریب متیل اورانژ ۵۰
- ۱-۹-۲- روش کار در بهینه سازی ۵۱
- ۲-۹-۲- بررسی اثر pH بر راندمان رنگبری و تخریب ۵۲
- ۳-۹-۲- بررسی مقدارفتو کاتالیست ۵۵
- ۴-۹-۲- بررسی غلظت متیل اورانژ ۵۸
- ۵-۹-۲- بررسی اثر هم زدن محلول ۶۲
- ۶-۹-۲- بررسی اثر اکسیژن محلول ۶۵
- ۱۰-۲- شرایط بهینه ۶۸
- ۱۱-۲- مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی سایر مورفولوژی های ZnO/Au ۶۸
- ۱۲-۲- بررسی اثرنانو ذرات طلا بر روی خاصیت فتوکاتالیستی ZnO ۷۲
- ۱۳-۲- بررسی اثر مزاحمت ها ۷۵
- ۱۴-۲- بررسی کارایی فتوکاتالیست در آب شهر ۷۷
- ۱۵-۲- بازیابی فتوکاتالیست استفاده شده ۷۸

فصل سوم- بحث و نتیجه گیری

۸۲	۳-۱- کارایی فتوکاتالیست و مکانیسم واکنش تخریب و رنگبری متیل اورانژ.....
۸۴	۳-۲- اصلاح سطح اکسید روی با کمک فلز طلا.....
۸۶	۳-۳- فرآیند سنتز ZnO/Au.....
۸۷	۳-۴- آینده نگری.....
۸۸	مراجع.....

- شکل ۱-۱ - شمایی از نانو ذرات ۹
- شکل ۲-۱ - نمای شماتیکی نانو کپسول ۱۰
- شکل ۳-۱ - نمای شماتیکی نانو لوله کربنی ۱۰
- شکل ۴-۱ - ساختمان مولکولی متیل اورانژ ۱۳
- شکل ۵-۱ - مکانیسم پیشنهادی برای تولید جفت الکترون - حفره در اکسید تیتانیوم ۲۰
- شکل ۶-۱ - فعال سازی نیمه رسانای TiO_2 با نور مرئی به کمک اصلاح به وسیله رنگینه ۲۲
- شکل ۷-۱ - فعال سازی نیمه رسانای TiO_2 با نور مرئی به وسیله کوپل نیمه رسانایی با شکاف انرژی باریک تر ۲۳
- شکل ۸-۱ - ساختارهای کریستالی اکسید روی ۲۴
- شکل ۹-۱ - مجموعه از نانو ساختارهای ZnO ۲۶
- شکل ۱-۲ - طیف‌های XRD مورفولوژی‌های ZnO/Au، (الف) دوکی شکل، (ب) ستاره شکل، (ج) گل شکل، (د) چند میله‌ای شکل ۳۷
- شکل ۲-۲ - تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده: (الف) ساختار ZnO/Au دوکی شکل، (ب) ساختار ZnO دوکی شکل، (ج) ساختار ZnO/Au ستاره شکل، (د) ساختار ZnO ستاره شکل، (ه) ساختار ZnO/Au گل شکل، (ی) ساختار ZnO گل شکل، (و) ساختار ZnO/Au چند میله‌ای شکل، (ن) ساختار ZnO چند میله‌ای ۴۰
- شکل ۳-۲ - تصاویر TEM نمونه سنتز شده ZnO/Au ساختار چند میله‌ای ۴۴
- شکل ۴-۲ - طیف EDX نمونه‌های سنتز شده: (الف) ستاره شکل (ب) گل شکل (ج) چند میله‌ای شکل ۴۵
- شکل ۵-۲ - طیف جذبی سیستم واکنش، شرایط: ۱۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH= ۶/۵ (a) ۰/۰ (b) ۲۰ (c) ۴۰ (d) ۶۰ (e) ۸۰ (f) ۱۰۰ (g) ۱۲۰ (h) ۱۴۰ دقیقه پس از روشن شدن لامپ UV (شروع واکنش فتوشیمیایی) ۴۷
- شکل ۶-۲ - طیف جذبی سیستم واکنش در غیاب فتوکاتالیست. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH= ۶/۵ (a) ۰/۰ (b) ۲۰ (c) ۴۰ (d) ۶۰ (e) ۸۰ (f) ۱۰۰ (g) ۱۲۰ (h) ۱۴۰ ، دقیقه پس از روشن شدن لامپ UV (شروع واکنش فتوشیمیایی) ۴۷
- شکل ۷-۲ - نمودار تغییرات جذب با زمان در طول موج ۲۷۲ نانومتر ۴۹

شکل ۸-۲ - نمودار تغییرات جذب با زمان در طول موج ۴۶۴ نانومتر ۵۰

شکل ۹-۲ - اثر pH بر میزان رنگبری MO، شرایط: ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر ۵۴

شکل ۱۰-۲ - اثر pH بر میزان تخریب MO. شرایط: ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر ۵۵

شکل ۱۱-۲ - اثر مقدار گرم فتوکاتالیست در طول موج ۴۶۴ نانومتر بر روی درصد رنگبری MO. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ، pH= ۶/۵، در زمان ۱۴۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV ۵۷

شکل ۱۲-۲ - اثر مقدار گرم فتوکاتالیست بر روی درصد تخریب MO. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ در pH= ۶/۵، در زمان ۱۴۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV ۵۸

شکل ۱۳-۲ - اثر غلظت اولیه رنگ بر میزان رنگبری MO. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت‌های مختلف در pH= ۶/۵ ۱۰/۰ میلی گرم وکاتالیست ۶۱

شکل ۱۴-۲ - اثر غلظت اولیه رنگ بر میزان تخریب MO. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت‌های مختلف در pH= ۶/۵ ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست ۶۱

شکل ۱۵-۲ - اثر هم زدن بر میزان رنگبری MO. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ در pH= ۶/۵، ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست ۶۴

شکل ۱۶-۲ - اثر هم زدن بر میزان تخریب MO. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ در pH= ۶/۵، ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست ۶۴

شکل ۱۷-۲ - اثر گاز اکسیژن محلول بر میزان رنگبری MO. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ در pH= ۶/۵، ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست ۶۷

شکل ۱۸-۲ - اثر گاز اکسیژن محلول بر میزان تخریب MO. شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۱۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ در pH= ۶/۵، ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست ۶۷

شکل ۱۹-۲ - مقایسه فعالیت چهار فتوکاتالیست با مورفولوژی‌های مختلف بر میزان رنگبری، شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ با pH= ۶/۵، ۱۰/۰ میلی گرم از هر فتوکاتالیست، زمان ۱۴۰ دقیقه پس از شروع واکنش ۷۱

- شکل ۲-۲۰- مقایسه فعالیت چهار فتوکاتالیست با مورفولوژی‌های مختلف بر میزان تخریب، شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ با $\text{pH}=6/5$ ، ۱۰/۰ میلی گرم از هر فتوکاتالیست، زمان ۱۴۰ دقیقه پس از شروع واکنش ۷۲
- شکل ۲-۲۱- اثر طلا بر میزان رنگبری MO. شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم از هر فتوکاتالیست ۷۴
- شکل ۲-۲۲- اثر طلا بر میزان تخریب MO. شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم از هر فتوکاتالیست ۷۴
- شکل ۲-۲۳- اثر کارایی فتوکاتالیست در آب شهر، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ در آب شهر در $\text{pH}=6/5$ ، ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست ۷۸
- شکل ۲-۲۴- اثر تعداد دفعات بازیابی فتوکاتالیست بر میزان تخریب و رنگبری MO شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ، ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، $\text{pH}=6/5$ ، ۱۴۰ دقیقه پس از شروع واکنش ۸۰
- شکل ۳-۱- بررسی مکانیسم شکستن مولکول متیل اورانژ ۸۳
- شکل ۳-۲- نمای شماتیک از مکانیسم عمل ZnO/Au ۸۵
- شکل ۳-۳- تصاویر شماتیکی از رشد اکسید روی ۸۶

فهرست جدول‌ها

جدول ۱-۱- طبقه بندی نانو مواد، بر اساس پارامترهای مختلف.....	۴
جدول ۱-۲- فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده مواد مورد استفاده در این پروژه.....	۳۲
جدول ۲-۲- مقایسه نمونه های سنتز شده با نمونه استاندارد اکسید روی هگزاگونال.....	۳۹
جدول ۳-۲- اندازه نانو ذرات ZnO/Au از رابطه شرر.....	۳۹
جدول ۴-۲- نتایج حاصل از pH بر میزان رنگبری MO.....	۵۳
جدول ۵-۲- نتایج حاصل از pH بر میزان تخریب MO.....	۵۴
جدول ۶-۲- نتایج حاصل از مقدار فتوکاتالیست بر میزان رنگبری MO.....	۵۶
جدول ۷-۲- نتایج حاصل از مقدار فتوکاتالیست بر میزان تخریب رنگ MO.....	۵۷
جدول ۸-۲- نتایج حاصل از غلظتهای اولیه رنگ بر میزان رنگبری MO.....	۶۰
جدول ۹-۲- نتایج حاصل از غلظتهای اولیه رنگ بر میزان تخریب MO.....	۶۰
جدول ۱۰-۲- نتایج حاصل از هم زدن محلول رنگ بر میزان رنگبری MO.....	۶۳
جدول ۱۱-۲- نتایج حاصل از هم زدن محلول رنگ بر میزان تخریب MO.....	۶۳
جدول ۱۲-۲- نتایج حاصل از حضور گاز اکسیژن در محلول بر میزان رنگبری MO.....	۶۶
جدول ۱۳-۲- نتایج حاصل از حضور گاز اکسیژن در محلول بر میزان تخریب MO.....	۶۶
جدول ۱۴-۲- مشخصات ابعاد ساختمانی نانو ساختارهای سنتز شده.....	۶۹
جدول ۱۵-۲- نتایج حاصل از نانوساختارهای مختلف بر میزان رنگبری MO.....	۷۰
جدول ۱۶-۲- نتایج حاصل از نانو ساختارهای مختلف بر میزان تخریب MO.....	۷۱
جدول ۱۷-۲- نتایج حاصل از اثر حضور طلا روی سطح اکسید روی بر میزان رنگبری MO.....	۷۳
جدول ۱۸-۲- نتایج حاصل از اثر حضور طلا روی سطح اکسید روی بر میزان تخریب MO.....	۷۳
جدول ۱۹-۲- نتایج حاصل از بررسی اثر مزاحمت یونهای متداول.....	۷۶
جدول ۲۰-۲- نتایج حاصل از کارایی فتوکاتالیست در آب شهر.....	۷۷
جدول ۲۱-۲- نتایج حاصل از فعالیت فتوکاتالیست بازیابی شده بر میزان رنگبری MO.....	۷۹
جدول ۲۲-۲- نتایج حاصل از فعالیت فتوکاتالیست بازیابی شده بر میزان تخریب MO.....	۸۰

فصل اول

مقدمه

۱-۱- فناوری نانو

فناوری نانو، نقطه تلاقی اصول فیزیک، زیست شناسی، پزشکی و شیمی است و به عنوان ابزاری برای افزایش توانمندی و توسعه کار برد این علوم به منظور ساخت موادی کاملاً جدید ایفای نقش می‌کند. یقیناً فناوری نانو منجر به انقلاب فناوری در هزاره جدید خواهد شد و دامنه وسیع کاربردهای آن جهان را تحت تأثیر قرار خواهد داد.

فناوری نانو، فناوری نو ظهور و یکی از اجزای کلیدی پیشرفتهای فنی قرن حاضر است. به کارگیری مواد با ساختارهایی در ابعاد نانومتر نوید بخش بشر در دستیابی به محصولاتی برتر در آینده ای نه چندان دور بوده است. فیلمها یا لایه های نازک و ساختارهای چند لایه نمونه هایی از این دستاوردها است که به ریزسازی ابزارها و در نتیجه بالابردن کارایی کیفی و کمی آنها منتهی می شود. فناوری نانو به مفهوم جدی آن پس از فراز و نشیبهای فراوان و پیش زمینه های قبلی آن تقریباً از سال ۲۰۰۰ به بعد از حالت تخیل علمی خارج شده به صورت واقعیتهای قابل اتکا خود نمایی می‌کند[۱].

سرمایه گذاریهای مستقیم دولتهای جهان در این زمینه از سال ۱۹۹۷ تا سال ۲۰۰۲ یعنی شش سال پنج برابر شده است. ژاپن، ایالات متحده آمریکا و اروپا به ترتیب با ۴۵۰، ۶۰۴ و ۶۵۰ میلیون دلار هزینه در زمینه نانو در سال ۲۰۰۲، بعنوان کشورهای برتر سرمایه گذار در بین دولتهای جهان می باشند. نیمی از شرکتهای نانو فناوری جهان در آمریکای شمالی متمرکز شده اند یعنی از حدود ۴۵۰ شرکت فعال جهانی، ۲۲۵ شرکت در ایالات متحده، ۱۲۰ شرکت در اروپا و ۴۶ شرکت در ژاپن واقع شده اند.

به راستی فناوری نانو چیست؟ بهبود، توسعه و به کارگیری ساختارها و ادوات در مقیاس یک تا ۱۰۰ نانو متر که در آنها خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی جدیدی در مقایسه با مواد میکرو ساختار پدیدار شود، مفهوم پایه فناوری نانو است.

ذرات نانومتری به عنوان مواد پیش سازنده برای تولید ساختارها و ادوات پیچیده به شمار می‌روند و استفاده از آنها، موجب بهبود و تغییر پدیده های فیزیکی - شیمیایی یا فرآیندهای بیولوژیکی می گردد و باعث بروز خواص جدیدی می شود که تنوع و اثر بخشی شگفت انگیز این خواص نیروی محرکه اصلی در تامین انگیزه های کافی برای انجام تحقیقات بیشتر است.[۱].

خواص محصولات به دست آمده از فناوری نانو به چگونگی ترتیب قرار گرفتن اتمها در کنار یکدیگر بستگی دارد، در هر صورت فناوری نانو به دستکاری ماده در سطح اتمی و ملکولی می پردازد. بدین ترتیب اگر بتوانیم اتمها و ملکولهای منفرد را دستکاری کنیم و در آرایش و پیکربندی معینی در کنار یکدیگر قرار بدهیم بایستی بتوانیم هر چیزی را که می خواهیم پدید آوریم .

تهیه پودر در ابعاد نانو یکی از مهمترین مراحل در فناوری نانو مواد است و می توان گفت اصلی ترین مرحله در نانو مواد تهیه پودرهای نانو متری است. زیرا این مواد پیشرفته، دارای فناوری هایی با دامنه وسیع کاربرد و در حال رشد هستند. داشتن اطلاعاتی درباره نانو سرامیکها و نانو فلزات و یا به طور کلی نانو پودر، کمک شایانی در ارزیابی روشهای مختلف در تولید پودرهای نانومتری خواهد کرد[۱].

۲-۱- طبقه بندی نانو مواد

کلیه مواد رایج همچون فلزات، نیمه هادی ها، شیشه، سرامیک، پلیمرها توانایی تبدیل به ابعاد نانو را دارا می باشند. طیف نانو مواد می تواند شامل مواد آلی و معدنی، ذرات کریستالی یا آمورف، پودر یا ذرات پراکنده شده در یک ماتریس، به صورت ذرات منفرد و جدا از هم یا به صورت کلوئیدی، سوسپانسیون، محلول های امولسیون و غیره باشد. به طور کلی روش های مختلفی جهت طبقه بندی نانو مواد استفاده می شود که در جدول (۱-۱) آمده است.

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

مثال	طبقه بندی
نانو ذرات	از نظر ابعاد
نانو لوله ها	۳ بعدی (کمتر از ۱۰۰ نانومتر)
نانو لایه ها	۲ بعدی (کمتر از ۱۰۰ نانومتر)
	۱ بعدی (کمتر از ۱۰۰ نانومتر)
ذرات آمورف	از نظر ترکیب فازی
کامپوزیتها	ترکیب تک فاز
کلوئیدها	ترکیب چند فاز
	سیستمهای چند فاز
فرآیند نشست بخار شیمیایی ^۱ (CVD)	از نظر فرآیندهای ساخت
فرآیند رسوب دهی	واکنش های فاز گازی
مکانو شیمیایی	واکنش های فاز مایع
	کار مکانیکی

۳-۱- نانو ذرات

نانو ذرات از چند ده یا چند صد اتم یا مولکول در کنار هم تشکیل شده و در عین حال می توانند اندازه ها و مورفولوژی متفاوتی (آمورف، کریستالی، کروی، صفحه ای و ...) داشته باشند. در نهایت بیشتر انواع نانو ذرات به شکل پودر خشک و یا ذرات پراکنده شده در محلول در دسترس می باشند. در حالت دوم ذرات نانو پودر با آب یا یک حلال آلی ترکیب شده و تشکیل یک سوسپانسیون را می دهند. از جمله مواد نانو پودر که از درجه بالای اهمیت برخوردارند می توان از نانو

^۱ -Chemical vapor deposition

ذرات اکسیدهای فلزی همچون سیلیکا (SiO_2)، اکسید تیتانیوم (TiO_2)، اکسید روی (ZnO)، آلومینا (Al_2O_3) یا اکسید آهن (Fe_2O_3) که دارای کاربردهای زیاد و متنوعی می‌باشند، نام برد [۳].

۱-۴- روش‌های ساخت

برای تولید ذرات روشهای بسیار متنوعی وجود دارد. این روش‌ها اساساً به سه گروه تقسیم می‌شوند که در ذیل به شرح هر یک می‌پردازیم:

الف) چگالش از یک بخار: روش چگالش از یک بخار شامل تبخیر یک فلز جامد و سپس چگالش سریع آن برای تشکیل خوشه‌های نانومتری است که به صورت پودر ته نشین می‌شوند. مهمترین مزیت این روش کم بودن مقدار آلودگی آن است. در نهایت اندازه ذره با تغییر پارامترهایی نظیر دما، محیط گاز و سرعت تبخیر کنترل می‌شود.

ب) سنتز شیمیایی: استفاده از روش سنتز شیمیایی شامل رشد ذرات در یک محیط مایع حاوی انواع واکنشگرها است. روش سل-ژل^۱ نمونه چنین روشی است، در روش‌های شیمیایی اندازه نهایی ذره را می‌توان با توقف فرآیند هنگامی که اندازه مطلوب به دست آمد یا با انتخاب مواد شیمیایی تشکیل دهنده ذرات پایدار و توقف رشد در یک اندازه خاص کنترل نمود. این روش‌ها معمولاً کم هزینه هستند، اما آلودگی حاصل از مواد شیمیایی می‌تواند یک مشکل باشد.

ج) فرآیندهای حالت جامد: از روش فرآیندهای حالت جامد (آسیاب یا پودر کردن) می‌توان برای ایجاد ذرات نانو ذرات استفاده نمود. خواص نانو ذرات حاصل تحت تأثیر نوع ماده آسیاب کننده، زمان آسیاب و محیط اتمسفری آن قرار می‌گیرد [۴].

^۱-Sol-gel

۱-۵- روش‌های مشخصه‌یابی

تعیین مشخصات نانو ذرات برای کنترل سنتز و کاربرد آنها ضروری است. تعیین این مشخصات با استفاده از روش‌های گوناگونی مطالعه می‌شود که برخی از این روش‌ها عبارتند از: میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۱)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM^۲) و پراش پرتو X (XRD^۳).

۱-۵-۱- میکروسکوپ الکترونی

در میکروسکوپ الکترونی بجای نور از پرتو الکترونی استفاده می‌شود. میکروسکوپ‌های الکترونی دو نوع می‌باشند. نوع اول میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نامیده می‌شود. در این نوع میکروسکوپ، الکترون به سطح نمونه تابیده می‌شود و منعکس می‌گردد و توسط دتکتورها جمع‌آوری می‌شود و تبدیل به فتون نوری می‌گردد تا تصویر مرئی ایجاد شود. به عبارت دیگر این نوع میکروسکوپ فقط از ساختار سطحی تصویر می‌دهد.

نوع دوم میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) می‌باشد. در این نوع میکروسکوپ شعاع الکترونی از نمونه عبور می‌کند تا از ساختار داخل نمونه تصویر گرفته شود. در نتیجه الکترون باید شتاب و انرژی بسیار بالایی داشته باشد. برای این نوع مشخصه‌یابی نمونه‌ها باید بسیار نازک باشند تا الکترون بتواند از آنها عبور نموده و از ساختار داخل آنها تصویر ایجاد کند، در نتیجه آماده‌سازی نمونه برای TEM کار بسیار مشکل و دقیقی می‌باشد و هزینه کار با TEM چند برابر SEM می‌باشد. سطوح نمونه‌هایی که با میکروسکوپ SEM بررسی می‌شوند باید دارای هدایت الکتریکی باشند در غیر این صورت الکترونی که به سطح نمونه تابیده می‌شود دفع نمی‌گردد و روی سطح باقی می‌ماند و ایجاد شارژ ساکن می‌کند. در این حالت الکترونهای بعدی با این شارژ ساکن با بار همنام برخورد

^۱- Scanning electron microscope

^۲- Transmission electron microscope

^۳- X-Ray Diffraction

می‌کنند دفع و یا منحرف می‌شوند و در نتیجه تصویر حاصله ناپایدار می‌گردد، و پدیده‌ای بنام اثر شارژ شدن^۱ رخ می‌دهد که در برخی نواحی از سطح روشنایی تصویر با ایجاد شارژ ساکن زیاد می‌شود و دوباره با رفع نقص آن، تصویر تیره می‌شود. با نشان دادن لایه نازکی از طلا و یا کربن سطوح نمونه‌های غیر هادی هدایت الکترونی پیدا می‌کند و الکترونهای سطحی دفع می‌شوند، در نتیجه مشکل فوق حل شده و وضوح تصاویر نیز بهبود می‌یابد[۵]. از جمله روش هادی کردن سطح، نشان دادن طلا به روش لایه نشانی به وسیله تبخیر فیزیکی^۲ (PVD) می‌باشد. در این نوع لایه نشانی، مولکول‌های گاز آرگون سطح طلا را بمباران و آن را یونیزه می‌کنند، مخلوطی از مولکول‌های گاز و یون‌های طلا با بار مثبت روی نمونه دارای بار منفی بطور فیزیکی می‌نشینند (باند شیمیایی ایجاد نمی‌شود). لایه‌های تشکیل شده دارای ضخامتی حدود ۱۰۰ انگسترم (چند لایه اتمی) می‌باشند. ضخامت لایه طلای تشکیل شده را می‌توان با زمان نشان دادن طلا کنترل کرد. لایه نشاندن شده آنقدر نازک است که تأثیری روی میکرو ساختار نمونه ندارد. به همراه دستگاه SEM دستگاه دیگری به نام میکروآنالیز تفرق انرژی اشعه X (EDX^۳) برای مشخصه یابی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش سطح نمونه توسط یک اشعه الکترونی بمباران شده و با برخورد الکترون‌های این اشعه به الکترون‌های مربوط به اتم‌های نمونه، برخی از الکترون‌های نمونه از جای خودشان خارج می‌شوند. با توجه به اینکه جای اتم‌ها نمی‌تواند خالی بماند و بایستی به حالت تعادل برسند، الکترون‌ها از لایه‌های بالاتر اتمی به جای خالی مهاجرت و جای آن را پر می‌کنند. برای انجام این عمل الکترون‌های لایه‌های بالاتر که انرژی بیشتری دارند بایستی بخشی از انرژی خود را از دست داده تا به سطح انرژی لایه جدید برسند که در نهایت این انرژی بصورت اشعه ایکس منتشر می‌گردد. مقدار انرژی آزاد شده به نوع لایه‌ها و الکترون‌ها از آن جدا شده و الکترون‌ها به آن مهاجرت کرده بستگی دارد. از طرفی اشعه ایکس اتم‌های

^۱ Charging effect

^۲Physical vapor deposition

^۳- Energy dispersive x-ray microanalysis

هر عنصر، مقدار انرژی منحصر بفردی در حین انتقال از لایه ای به لایه دیگر اتمی ساطع می کنند. بنابراین با اندازه گیری مقدار انرژی موجود در اشعه ایکس آزاد شده در یک نمونه در حین بمباران توسط اشعه الکترونی می توان نوع اتم موجود را مشخص نمود. طیف EDX فقط یک نمودار است که بر اساس دریافت انرژی ایکس از هر سطح انرژی رسم شده است. هر یک از پیک های نشان داده شده در این نمودار مختص یک اتم و بنابراین نشانگر فقط یک عنصر می باشد. پیک ها با ارتفاع بیشتر به معنی غلظت بیشتر عنصر مورد نظر در نمونه است. در خصوص طیف EDX این نکته را باید ذکر کرد که نوع اشعه X آزاد شده ممکن است متفاوت باشد، بطور مثال اگر الکترون از لایه L به لایه K مهاجرت کند به اشعه آزاد شده پیک K_{α} و به پیک ناشی از انتقال الکترون از لایه M به لایه K پیک K_{β} می گویند [۵]

۱-۵-۲- طیف سنجی پراش اشعه ایکس

ناحیه پرتو X در طیف الکترومغناطیسی در محدوده بین پرتو گاما و پرتو فرابنفش قرار دارد. با استفاده از این ناحیه طیفی می توان اطلاعاتی در خصوص ساختار، جنس ماده بدست آورد. با روش پراش اشعه X طول موج های مختلف را می توان جدا ساخته و اندازه گیری نمود. طبق رابطه براگ^۱ پدیده بازتابش و پخش تداخل سازنده طول موج ها به شرح زیر بیان می شود

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1-1)$$

که در این رابطه، d فاصله صفحات بلوری، θ زاویه ای که اشعه ایکس تابشی با صفحه می سازد، λ طول موج اشعه X و n نیز اعداد ۱ و ۲ و ۳ و است که معمولاً $n = 1$ استفاده می شود. با استفاده از طیف XRD یک ساختار بلوری می توان اندازه تقریبی ذرات تشکیل دهنده بلور را محاسبه کرد. به این منظور می توان معادله شرر^۲ (۱-۲) را به کار گرفت:

^۱ - Bragg

^۲ - Scherrer

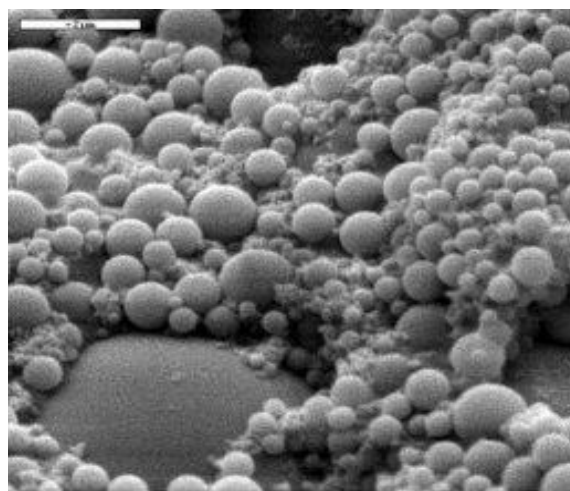
$$D = k(\lambda / \beta (\cos \theta)) \quad (2-1)$$

در این رابطه، D اندازه ذره بلوری بر حسب (nm)، K ثابتی برابر 0.89 و λ طول موج اشعه X بر حسب (nm) و β پهنای پیک در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ نیز زاویه پراش بر حسب رادیان می‌باشد [۶].

۶-۱- عناصر پایه در فناوری نانو

عناصر پایه در حقیقت همان عناصر نانو مقیاسی هستند که خواص آنها در حالت نانومقیاسی با خواص شان در مقیاس بزرگتر فرق می‌کند [۷].

اولین و مهمترین عنصر پایه، نانو ذره است، (شکل ۱-۱). منظور از نانو ذره، ذراتی با ابعاد نانومتری در هر سه بعد می‌باشد. نانو ذرات می‌توانند از مواد مختلفی تشکیل شوند، مانند نانو سرامیک.

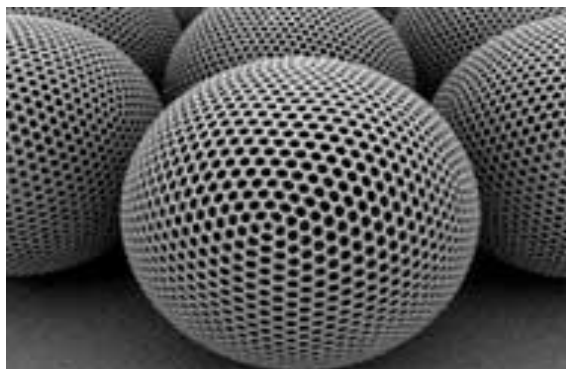


شکل (۱-۱) - شمایی از نانوذرات [۷]

دومین عنصر پایه، نانو کپسول^۱ است (شکل ۲-۱). همان طوری که از نام آن مشخص است، کپسول‌هایی هستند که می‌توان مواد مورد نظر را درون آنها قرار داد و کپسوله کرد. سال‌هاست که نانو

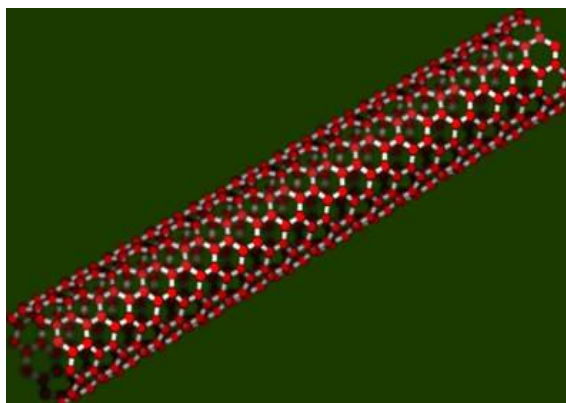
^۱ - Nano-Capsule

کپسول‌ها در طبیعت تولید می‌شوند. مولکول‌های موسوم به فسفولیپیدها که یک سر آنها آبگریز و سر دیگر آنها آبدوست است، وقتی در محیط آبی قرار می‌گیرند، خود به خود کپسول‌هایی را تشکیل می‌دهند که قسمت‌های آبگریز مولکول در آنها واقع می‌شود و از تماس با آب محافظت می‌شود. حالت برعکس نیز قابل تصور است [۸].



شکل (۱-۲) - نمای شماتیکی نانوکپسول [۷]

عنصر پایه بعدی نانو لوله کربنی است (شکل ۱-۳). این عناصر پایه لوله‌هایی از جنس گرافیت می‌باشند. اگر صفحات گرافیت را پیچیده و به شکل لوله در بیاوریم، به نانو لوله‌های کربنی می‌رسیم. این نانو لوله‌ها دارای اندازه‌های مختلفی هستند و می‌توانند تک دیواره^۱ یا چند دیواره^۲ باشند. این لوله‌ها خواص بسیار جالبی دارند که منجر به ایجاد کاربردهای جالب توجهی از آنها می‌شود [۸].



^۱ Single Channel

^۲ Multi Channel

شکل (۳-۱) - نمای شماتیکی نانو لوله کربنی [۷]

با توجه به اینکه در این پروژه از روش تخریب فتوکاتالیستی برای تخریب رنگدانه ها در تصفیه آب با استفاده از نانو ذرات استفاده شده به توضیح بیشتر فرآیند تصفیه آب با استفاده از نانو ذرات پرداخته می شود.

۷-۱- تصفیه آب

از آنجا که روش های متعارف تصفیه به ویژه روش های زیستی برای تصفیه پساب های حاوی مولکول های جدید و مقاوم پاسخگو نمی باشد لذا لازم به نظر می رسد روش های تصفیه ای جدیدی ابداع و به کار گرفته شود [۹].

۱-۷-۱- انواع آلاینده های آب

تمام آب های طبیعی حاوی انواع آلودگی هایی هستند که از فرآیندهای فرسایش، شستشو و هوازدگی ناشی می شوند. به این آلودگی های طبیعی، آلاینده های دیگری که ناشی از تخلیه فاضلاب- های خانگی و صنعتی است، اضافه می گردد. آلاینده های آب را می توان به صورت زیر تقسیم بندی کرد:

۱. آلاینده های غیر مقاوم^۱، آلاینده هایی هستند که توسط فرآیندهای خودپالایی طبیعی تجزیه می شوند بطوریکه غلظت آن ها با زمان کاهش می یابد. سرعت تجزیه این مواد تابعی از نوع آلاینده، کیفیت آب پذیرنده، دما و دیگر عوامل زیست محیطی است. این آلاینده ها شامل مواد آلی، برخی از مواد معدنی و برخی میکروارگانیسم ها هستند.

^۱- Non-Conservative

۲. آلاینده های مقاوم^۱، این آلاینده ها شامل برخی از مواد معدنی و آلی هستند که تحت تاثیر فرایندهای تصفیه طبیعی قرار نمی گیرند و غلظت این آلاینده تنها با رقیق شدن کاهش می یابد. فرایندهای تصفیه معمول آب و فاضلاب اغلب بر روی آلاینده های مقاوم تاثیری نمی گذارند [۱۰]. با توجه به اینکه یکی از مهمترین آلاینده های مقاوم آب، مواد آلی رنگی (آلاینده های رنگی) هستند لذا در ادامه، به بررسی آلاینده های رنگی و روش های حذف آنها از آب پرداخته می شود.

۱-۷-۲-آلودگی های رنگی

مواد رنگزا را می توان براساس ساختار شیمیایی و نوع کاربرد طبقه بندی کرد. در طبقه بندی بر اساس نوع ساختار شیمیایی، ماده رنگزا از نظر گروه های رنگ ساز تقسیم بندی می شود. در نوع دیگری از دسته بندی مواد رنگزا بر طبق نوع کاربرد و براساس اینکه چگونه در فرآیند رنگرزی به کار می روند طبقه بندی می شوند. [۱۱].

مواد رنگزا بر طبق ساختار شیمیایی در چندین دسته متنوع تقسیم می شوند:

۱. فتالوسیانین ها : گروه مهمی از مواد رنگزا با رنگ های مختلف از آبی تا سبز- زرد را شامل می شوند.

۲. آنتراکینون ها: کروموژن همه مواد رنگزای قرمز طبیعی براساس بنیان آنتراکینون می باشد. آنتراکینون بعد از مواد رنگزای آزو مهم ترین طبقه از مواد رنگزا را تشکیل می دهند.

۳. نیترو آریل متان: سیستم کروموفوری رنگ های نیتروآریل متان از کربن متصل به سه حلقه آروماتیک تشکیل شده است.

۴. نیترو- نیتروز: گروه نیترو در هر رنگی با هر گونه ساختار شیمیایی می تواند وجود داشته باشند ولی در اغلب رنگ های نیترو این عامل به عنوان تنها سیستم رنگزا محسوب می شود

^۱- Conservative

که به کمک گروههای آکسوکروم نظیر هیدروکسیل یا آمینو و در نتیجه رزونانس حاصله

بین دو یا چند فرم توتومری رنگ نهایی ایجاد می شود.

۵. آزوها: مواد رنگزای آزو از لحاظ تجاری مهم ترین طبقه مواد رنگزا هستند که تقریباً بیش از

۵۰ درصد کل مجموع مواد رنگزای تولید شده در جهان را تشکیل می دهند. گروه -N=N-

گروه آزو یا دی ایمید نامیده می شود. به ترکیب هایی آزو گفته می شود که دارای شکل

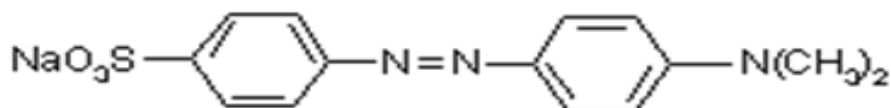
مولکولی $R-N=N-R'$ باشند. که در آن R و R' هر کدام می توانند گروه های آلیفاتیک یا

آروماتیک باشند. از مهمترین رنگ های آزو می توان به متیل اورانژ^۱ اشاره کرد. که در این

پروژه از آن استفاده شده است.

ماده رنگی متیل اورانژ (MO) از گروه مونو آزو و جزء رنگ های اسیدی محلول در آب می باشد

که فرمول شیمیایی آن در شکل (۴-۱) نشان داده شده است:



شکل (۴-۱) - ساختمان مولکولی متیل اورانژ

فرمول شیمیایی متیل اورانژ ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) و جرم مولکولی آن ۳۲۷/۳۳ گرم بر مول

می باشد. نام آیوپاک متیل اورانژ ، ۴-دی متیل آمینو آزو بنزن-۴- سولفونیک اسید است. دانسیته

متیل اورانژ ۱/۲۸ گرم بر سانتی متر مکعب است. نقطه ذوب آن ۱۰۲/۰ درجه سانتیگراد است. متیل-

ورانژ به عنوان شناساگر برای سنجش pH در تیتراسیون ها استفاده می شود، زیرا در pH های اسیدی

رنگ روشن آن تغییر می کند [۱۲-۱۳].

^۱ -Methyl orange

متیل اورانژ نیز مانند سایر رنگ‌های آزو ترکیبی سمی است و به دلیل ساختمان شیمیایی ویژه (پیوند آزو، اسید سولفون، آروماتیکی) در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم می‌باشد و همچنین می‌تواند میزان اکسیژن آب را کاهش داده و موجب فعالیت باکتری‌های بی هوازی در آب گردد. از طرفی حذف رنگ از پساب‌ها مهمتر از حذف سایر مواد آلی غیر رنگی می‌باشد، زیرا غلظت رنگ در آب‌های پذیرنده پساب‌های رنگی ممکن است کمتر از ۱ ppm باشد اما رنگ، حتی در چنین غلظت پایینی نیز مرئی بوده و اثرات زیست محیطی خود را به دنبال خواهد داشت و حتی ممکن است موجب عدم پذیرش آن از سوی مصرف کنندگان گردد. بنابراین تصفیه پساب‌های رنگی قبل از تخلیه آنها به محیط زیست ضروری است که در این پروژه شرایط لازم برای تخریب متیل اورانژ به عنوان مدلی از رنگ‌های آزو به وسیله فتوکاتالیست ZnO/Au بررسی شده است. روش‌های مختلف شیمیایی، فیزیکی بدین منظور مورد استفاده قرار گرفته اند، که از مهمترین آنها می‌توان به فرآیند ازوناسیون، اکسایش شیمیایی، جذب سطحی به وسیله انواع جاذب‌ها، فیلتراسیون غشایی، انعقاد و ته نشینی اشاره کرد. یکی از روش‌های پیشرفته‌ای که در سالهای اخیر به منظور حذف انواع آلاینده‌ها از آب‌های آلوده، مطالعه و پیشنهاد شده است فرآیندهای اکسایش پیشرفته می‌باشد [۱۴] که در این قسمت به معرفی این فرآیندها پرداخته می‌شود.

۸-۱- انواع فرآیندهای حذف آلاینده‌های رنگی

۱. فرآیندهای فیزیکی
۲. فرآیندهای بیولوژیکی
۳. فرآیندهای اکسایش پیشرفته

۱-۸-۱- فرآیندهای فیزیکی

برخی از روش‌های فیزیکی متداول برای حذف آلاینده‌های رنگی، روش‌های انعقاد، جذب سطحی، غربالگری و شناورسازی می‌باشند [۱۵]. این روش‌ها دارای معایب زیر می‌باشند.

۱) در این روش‌ها آلوده کننده تخریب نمی‌شود. چون توسط این روش‌ها آلوده کننده از فاز آبی به فاز دیگر منتقل می‌شود. بنابراین موجب تولید آلودگی ثانویه می‌شود که به دنبال آن عملیات بیشتر بر روی ضایعات جامد باقی مانده و بازیابی مواد جاذب، نیازمند صرف هزینه و وقت می‌باشد.

۲) امکان تولید محصولات جانبی سمی و خطرناک وجود دارد.

۳) قابلیت کاربرد برای تعداد محدودی از آلاینده‌ها و ناحیه محدودی از غلظت را دارا می‌باشند.

۱-۸-۲- فرآیندهای بیولوژیکی

در این نوع فرآیند شرایط به گونه ای ایجاد می‌شود که میکروارگانیسم‌ها بتوانند در آن شرایط به خوبی رشد داشته و با تغذیه از مواد موجود در فاضلاب این مواد را تجزیه نموده، قسمتی از آنها را در متابولیسم حیاتی خود مصرف کرده و بقیه را به صورت عناصر ساده تر نظیر آب و دی اکسید کربن در آورند [۱۶]. هر چند این روش مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست می‌باشد ولی معایب استفاده از این روش این است که اکثر مواد رنگزا حاوی ترکیبات آروماتیک بوده و در برابر تخریب بیولوژیکی مقاوم هستند [۱۵].

۱-۸-۳- فرآیندهای اکسایش پیشرفته (AOPs)

به فرآیندهایی اطلاق می‌گردد که بتوانند به میزان کافی رادیکال‌های هیدروکسیل برای اکسید کردن بخش عمده از آلاینده‌های موجود در پساب تولید نمایند [۱۷]: به عبارت دیگر در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته عامل تخریب آلاینده‌های موجود، عوامل اکسید کننده قوی (اما غیر انتخابی) مانند رادیکال هیدروکسیل می‌باشند. این رادیکال می‌تواند هم در فرآیندهای فتوشیمیایی (مانند آنهایی که از نور فرابنفش در حضور آب اکسیژنه یا عوامل حساس کننده نوری استفاده می‌کنند) و هم فرآیندهای غیر فتوشیمیایی (مثل فرآیند فنتون) تولید شود [۱۸]. اکسیداسیون پیشرفته شامل روش‌های متفاوتی است [۱۵]. این روش‌ها شامل:

(۱) فتولیز

(۲) فنتون و فتوفنتون

(۳) ازوناسیون و فتوازوناسیون

(۴) تخریب فتوکاتالیستی.

۱-۸-۳-۱- فتولیز:

در طی فرآیند فتولیز، آلاینده‌ها به طور مستقیم نور UV را جذب می‌کنند که جذب این تابش با انرژی زیاد، سبب تخریب برخی از پیوندهای شیمیایی و ایجاد رادیکال در محیط و شروع واکنش‌های اکسایش می‌شود [۱۹].

^۱ -Advanced Oxidation Processes

۸-۳-۲- فنتون و فتوفنتون:

فرآیندهای فنتون و فتوفنتون با توجه به اکسایش کامل اکثر آلاینده‌ها به عنوان یکی از روش‌های موثر تصفیه پساب شناخته شده‌اند. واکنش کلی فنتون به شکل زیر است:



عامل موثر تجزیه در واکنش فنتون، رادیکال هیدروکسیل است. رادیکال‌های هیدروکسیل به محض ورود به محلول به تمام ترکیبات آلی حمله می‌کنند. تولید مجدد فلز از مسیرهای مختلفی مانند واکنش زیر امکان پذیر است:



فرآیند فتوفنتون شامل استفاده از آب اکسیژنه و نمک حاوی آهن (II) همراه با تابش فرابنفش است که با تولید رادیکال هیدروکسیل سبب تجزیه آلاینده‌ها می‌شود. سرعت واکنش فنتون با تابش فرابنفش یا مرئی زیاد می‌شود. در صورت عدم وجود منبع نور در ضمن واکنش، یون‌های فریک (Fe^{3+}) در محلول تجمع پیدا کرده و با مصرف کامل یون‌های فرو (Fe^{2+}) واکنش عملاً متوقف می‌شود. در صورت وجود نور، با انجام واکنش زیر یون‌های فرو جدید تولید می‌شوند و چرخه ادامه پیدا می‌کند.



رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده در این سیستم اکسنده‌های قوی هستند و باعث تخریب آلاینده‌ها در آب خواهند شد. در واقع روش فتوفنتون باعث تخریب طیف وسیعی از آلاینده‌ها خواهد شد. در فرآیندهای فنتون و فتوفنتون می‌توان از انواع کمپلکس‌های آهن استفاده نمود [۲۰-۲۱].

۸-۳-۳- ازوناسیون و فتوازوناسیون

ازون یک اکسید کننده قوی است و قابلیت بسیار بالایی برای انجام واکنش‌های اکسیداسیون - احیا با بسیاری از ترکیبات آلی را دارد. ازون طبق واکنش‌های زیر در محلول آبی رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند [۲۲-۲۳].



در فرآیند فتوازوناسیون با ترکیب ازون و انرژی UV تشکیل رادیکال هیدروکسیل تسریع می‌گردد.



۸-۳-۴- تخریب فتوکاتالیستی

تخریب فتوکاتالیستی یکی از فرآیندهای اکسایش پیشرفته می‌باشد که در حضور یک فتوکاتالیست انجام می‌شود. همانگونه که از واژه فتوکاتالیست پیداست برای انجام یک فرآیند فتوکاتالیستی وجود دو عنصر فتون (نور) و کاتالیست لازم می‌باشد که به کاتالیست مورد استفاده در این روش اصطلاحاً فتوکاتالیست گفته می‌شود که یک کاتالیست غیر همگن بوده و باعث تسریع واکنش تخریب آلاینده در حضور تابش نور می‌شود. اهداف یک فرآیند تخریب فتوکاتالیستی شامل معدنی سازی کامل آلاینده‌ها یا تبدیل آنها به موادی با آلاینده‌گی کمتر (شاخه کمتر) می‌باشد [۱۵].

در روش‌های تخریب فتوکاتالیستی معمولاً از نیمه هادی‌ها به عنوان فتوکاتالیست استفاده می‌شود و طول موج مناسب فتون‌های نوری به گونه‌ای انتخاب می‌شود که بتواند فتوکاتالیست را فعال نماید. لذا طول موج نور مورد استفاده در فرآیند تخریب فتوکاتالیستی بستگی به انرژی شکاف نیمه هادی مورد استفاده (فتوکاتالیست) دارد.

اساس یک تخریب فتوکاتالیستی بر مبنای واکنش فتوکاتالیستی نیمه رسانا و تولید الکترون (e^-) - حفره^۱ (h^+) می‌باشد که این اجزا با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل باعث تخریب و معدنی شدن آلاینده‌های آلی می‌شوند. در اینجا به بررسی مختصری از تولید الکترون - حفره در اثر واکنش فتونی نیمه رسانا می‌پردازیم.

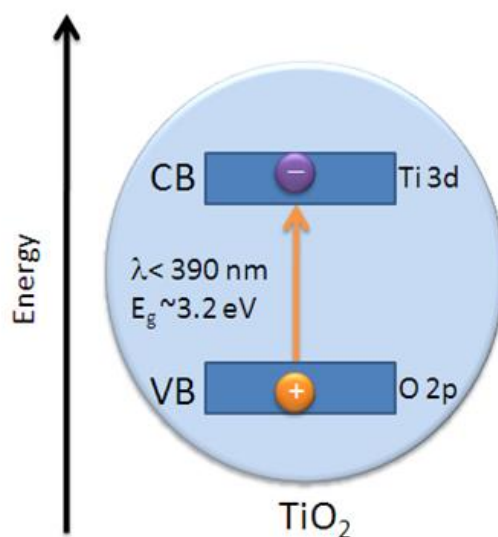
واکنش فتونی نیمه رسانا را می‌توان به صورت زیر نشان داد.



E_{bg}^2 انرژی مورد نیاز برای انتقال الکترون از نوار ظرفیت نیمه هادی به نوار هدایت آن می‌باشد (شکاف انرژی). همان‌طور که در شکل (۱-۵) نشان داده شده است، فتوکاتالیست نیمه رسانا با جذب فتونی با انرژی بیشتر از E_{bg} فعال شده و در این حالت، یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت انتقال یافته و یک حفره (h^+) در نوار ظرفیت ایجاد می‌شود که برای افزایش راندمان فرآیند فتوکاتالیستی بایستی از ترکیب مجدد حفره و الکترون جلوگیری شود [۲۴].

^۱ - Hole

^۲ - Band gap Energy



شکل (۱-۵) - مکانیسم پیشنهادی برای تولید جفت الکترون-حفره در اکسید تیتانیوم [۲۵].

توانایی فتوکاتالیست های نیمه هادی در فرآیند تخریب فتوکاتالیستی یک گونه، تابع عواملی نظیر موقعیت نوارهای هدایت و ظرفیت و پتانسیل اکسایش-کاهش^۱ گونه می باشد. بنابراین سطح انرژی نوار هدایت نیمه هادی معیاری از قدرت کاهندگی و سطح انرژی نوار ظرفیت آن معیاری از قدرت اکسندگی است. از نظر ترمودینامیکی پتانسیل کاهش گونه الکترون گیرنده^۲ باید مثبت تر از پتانسیل کاهش نوار هدایت نیمه هادی و پتانسیل گونه الکترون دهنده^۳ باید منفی تر از نوار ظرفیت نیمه هادی باشد تا فتوکاتالیست بتواند در فرآیند اکسایش-کاهش شرکت کند [۲۵].

همانطوریکه اشاره شد، در روش های تخریب فتوکاتالیستی از نیمه هادی ها به عنوان کاتالیست-های ناهمگن استفاده می شود که این نیمه هادی ها بایستی ویژگی های زیر را داشته باشند:

✓ دارای شکاف انرژی مناسب باشند. هر چه پهنای شکاف انرژی کمتر باشد طول موج تابش جذب شده به وسیله نیمه هادی برای ایجاد الکترون-حفره بلندتر است. بنابراین می توان از آن به

^۱ - Oxidatio-Reduction potential

^۲ - Electron acceptor

^۳ - Electron donor

عنوان فتوکاتالیست در ناحیه تابش مرئی استفاده کرد. در حالیکه نیمه هادی هایی با شکاف انرژی زیاد فقط قابل کاربرد در فرآیندهای فتوکاتالیستی با تابش ماورا بنفش هستند.

✓ احتمال ترکیب مجدد الکترون - حفره در نیمه هادی حتی الامکان کم باشد [۲۶].

✓ در برابر خوردگی و سایش مقاوم باشد

✓ سمی نباشد.

✓ قابلیت استفاده مکررداشته باشد

✓ ساختار و خواص سطحی مناسب (مانند سطح ویژه زیاد) داشته باشد [۲۷ و ۲۸].

امروزه تحقیقاتی در زمینه اصلاح نیمه هادی ها با استفاده از وارد کردن^۱ ناخالصی به شبکه یا سطح نیمه هادی انجام شده است. در ادامه مختصراً به روشهای اصلاح نیمه هادی ها اشاره می شود.

۹-۱- روش های اصلاح نیمه هادی ها

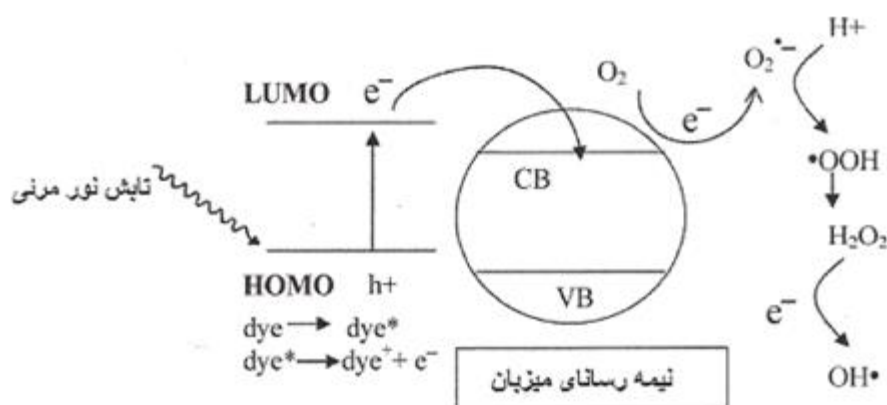
عمده ترین اهداف اصلاح خواص نیمه هادی های به کار گرفته شده در فرآیندهای تخریب فتوکاتالیستی، کاهش شکاف انرژی فتوکاتالیست به منظور بکارگیری آن در ناحیه تابش مرئی و کاهش احتمال ترکیب مجدد الکترون - حفره می باشد. برخی از روش های بکار گرفته شده برای رسیدن به اهداف فوق عبارتند از:

۱-۹-۱- اصلاح نیمه رسانا به وسیله رنگینه ها

حساس سازی سطح فوتوکاتالیست به وسیله رنگینه ها از جمله ابزار مفیدی برای اصلاح نیمه رساناها و فعال کردن این گونه فتوکاتالیست ها است که تحت تابش نور مرئی غیر فعال هستند

^۱ -dopping

[۲۹ و ۳۰]. جذب فیزیکی^۱ رنگینه بر روی سطح نیمه رسانا از طریق برهم کنش ضعیف واندروالس^۲ بین مولکول رنگینه و سطح نیمه رسانا رخ می‌دهد. در این روش انتقال الکترون از مولکول‌های رنگینه به نیمه رسانای میزبان به افزایش فعالیت فتوکاتالیست کمک می‌کند [۳۱]. مولکول‌های رنگینه‌ی جذب شده بر روی سطح فتوکاتالیست، تحت تابش نور مرئی برانگیخته شده و الکترون‌ها را به باند هدایت نیمه رسانا تزریق می‌کنند. این تزریق الکترون (از رنگینه به نیمه رسانا) از پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده^۳ (LUMO) که دارای پتانسیل منفی تری است، به نوار هدایت نیمه رسانا فرآیند مطلوبی به شمار می‌رود [۳۲]. در شکل (۶-۱) شمایی از این فرآیند نشان داده شده است.



شکل (۶-۱) - فعال سازی نیمه رسانای TiO_2 با نور مرئی به کمک اصلاح سطح به وسیله رنگینه [۳۱]

۹-۲-۱- اصلاح نیمه رسانا به وسیله کوپل نیمه رسانای^۴ دیگر

کوپل نیمه رساناهای دارای شکاف انرژی پهن با نیمه رساناهایی که شکاف انرژی باریک‌تری دارند می‌تواند فعالیت فتوکاتالیستی نیمه رسانا را در نور مرئی بالا ببرد، مانند کوپل TiO_2 با نیمه

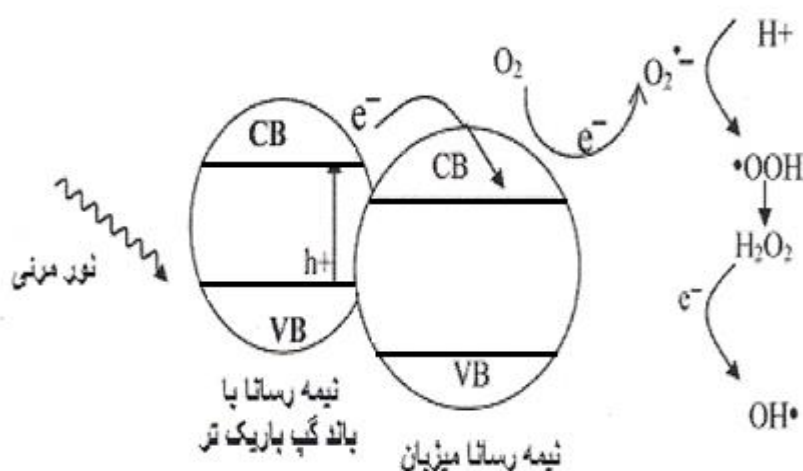
^۱- Physical absorption

^۲- Van der Waals

^۳- Lowest unoccupied molecular orbital

^۴- Semiconductor coupling

رساناهایی نظیر Bi_2O_3 [۳۳]، CdS [۳۴]، CdSe [۳۵] و V_2O_5 [۳۶] که قادر به جذب نور مرئی هستند. مکانیسم این فرآیند در فعال سازی فتوکاتالیست در نور مرئی مانند به کارگیری رنگینه‌ها است. در اینجا نیز نیمه رسانای کوپل شده با جذب نور مرئی و تزریق الکترون به داخل نوار هدایت نیمه رسانا سبب فعال شدن آن در محدوده نور مرئی می‌شود [۳۲]. شکل (۷-۱) کوپل یک نیمه رسانا با شکاف انرژی باریکتر به نیمه رسانای میزبان را نشان می‌دهد.



شکل (۷-۱) - فعال سازی فتوکاتالیست TiO_2 در نور مرئی به وسیله کوپل نیمه رسانایی با شکاف انرژی باریک-تر [۳۲].

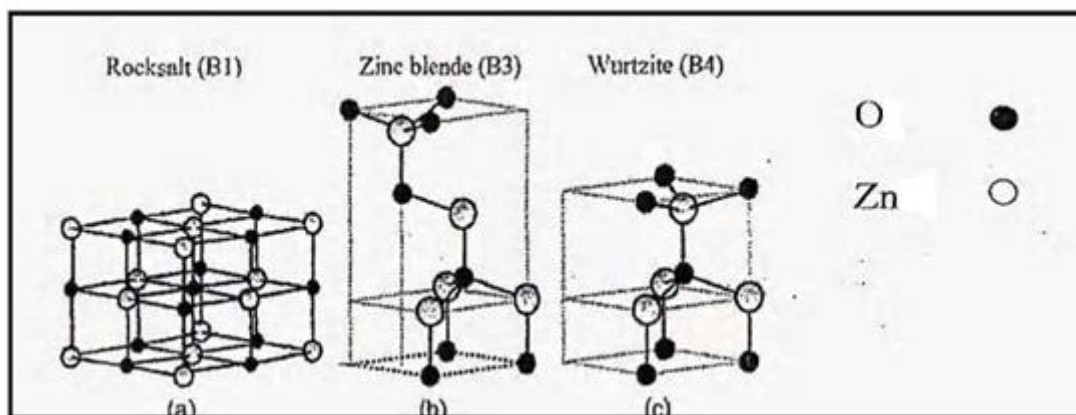
۳-۹-۱- اصلاح نیمه رسانا به وسیله وارد کردن فلزات واسطه

شکاف انرژی نیمه رساناهایی مانند TiO_2 و ZnO را می‌توان با وارد کردن فلزات واسطه مختلفی مانند Co و Mn اصلاح کرد [۳۷-۳۹]. زمانی که این یون‌های فلزی واسطه در شبکه ZnO جانشین Zn^{2+} شده و با اکسیژن کوردینه می‌شوند به وسیله برهمکنش تبدیلی $\text{IIp} - \text{IIId}$ بین الکترون‌های باند هدایت و الکترون‌های یون‌های فلز واسطه وارد شده سبب باریک شدن شکاف انرژی در ZnO می‌شوند [۴۰-۴۱] و این عامل باعث فعالیت فتوکاتالیست در محدوده نور مرئی می‌گردد. علاوه بر آن

این فلزات می‌توانند بعد از تشکیل الکترون - حفره، الکترون را به دام بیاندازد^۱ و از جفت شدن آن با حفره جلوگیری نموده و حفره نیز می‌تواند در فرایند اکسایش شرکت کند. به این ترتیب کارایی فتوکاتالیست افزایش می‌یابد.[۳۲].

۱-۱۰- اکسید روی

اکسید روی یک ماده سرامیکی با ساختارهای کریستالی ورتزیت^۲ (B4) بلند روی^۳ (B3) و نمک طعام (B1) می‌باشد که در شکل (۸-۱) نشان داده شده‌اند. فاز ورتزیت در شرایط متعارفی، از لحاظ ترمودینامیکی پایدار می‌باشد. ساختار بلند روی تنها در شرایط رشد مکعبی پایدار خواهد شد و ساختار نمک طعام (NaCl) در فشار بالا ممکن است حاصل گردد که با ۱۷ درصد کاهش حجم همراه می‌باشد.



شکل (۸-۱) ساختارهای کریستالی اکسید روی [۴۲].

^۱ -Trap

^۲ -Wurtzite

^۳ -Zinc blende

اکسید روی یک پودر ریز سفید رنگ است که در هنگام حرارت دادن بالای 300°C زرد رنگ می‌شود. اگر مقدار بسیار کمی از عناصر دو و سه ظرفیتی در شبکه بلوری آن وارد شود، خواص نیمه هادی از خود بروز می‌دهد [۴۲و۳].

۱۱-۱- مورفولوژی‌های مختلف اکسید روی

تا به حال نانوساختارهای زیادی با مورفولوژی‌های مختلف از اکسید روی تولید شده است. که می‌توان به: نانومیله‌ها^۱، نانو نوارها^۲، چهار پاها^۳، نانو سیم‌های^۴ برجی شکل، گلی شکل و تیوپی شکل اشاره نمود [۴۳]. با استفاده از تصعید گرمایی فاز جامد – بخار نیز شکل‌هایی مانند نانو شانه‌ها^۵، نانو حلقه‌ها^۶، نانو مارپیچ‌ها یا نانوفنرها^۷ و نانو جعبه‌ها^۸ که در شکل (۱-۹) نشان داده شده، تحت شرایط مخصوص رشد سنتز شده‌اند. این نانو ساختارهای منحصر به فرد به روشنی نشان می‌دهند که احتمالاً اکسید روی، هم از نظر ساختار و هم از نظر خواص، غنی‌ترین خانواده‌ی نانو ساختارها را در میان تمام مواد دارد [۴۴]. تحقیقات اخیر نشان داده است که فعالیت کاتالیستی نانوساختارهای اکسید روی به مورفولوژی آن وابسته است [۴۵]، لذا در این پروژه مورفولوژی‌های مختلف اکسید روی سنتز شده و پس از اصلاح آنها با نانوذرات طلا، فعالیت فتوکاتالیستی آنها مورد بررسی قرار گرفته است.

^۱ - Nano rods

^۲ - Nano ribbons

^۳ - tetra pods

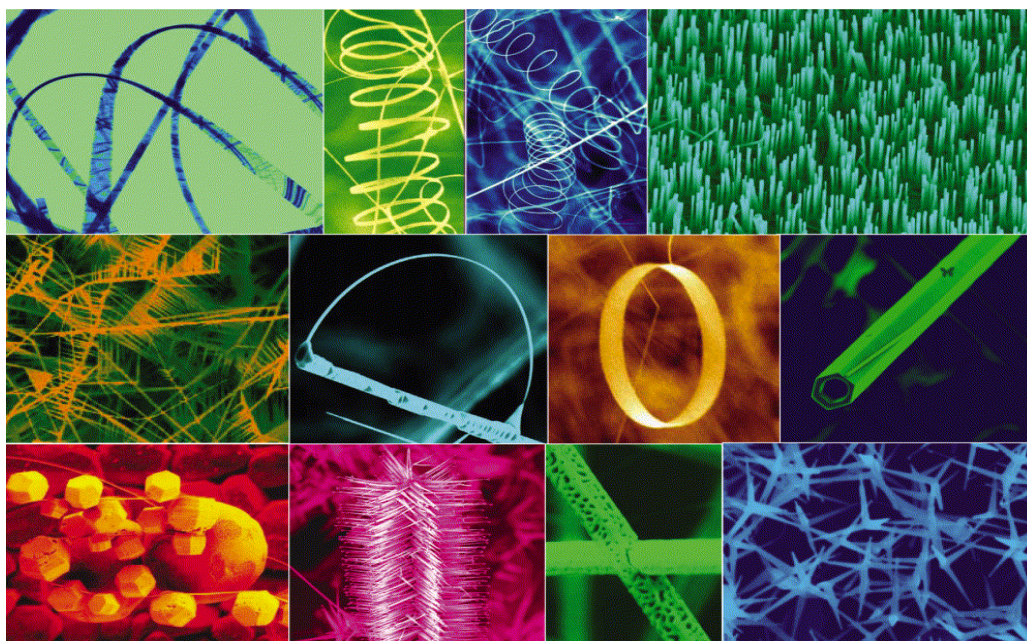
^۴ - Nano wires

^۵ - Nano combs

^۶ - Nano rings

^۷ - Nano helixes / Nano springs

^۸ - Nano cages



شکل (۹-۱) - مجموعه از نانو ساختارهای ZnO [۴۴].

۱۲-۱- فعالیت کاتالیستی نانو ذرات طلا و کاربردهای آن

طلا در ابعاد ماکروسکوپی، فلزی زرد رنگ و درخشان است و یکی از بی اثرترین فلزات شناخته شده محسوب می‌شود؛ اما با کاهش ابعاد آن تا کمتر از ۵ نانومتر، فعالیت کاتالیستی آن به طور شگفت آوری افزایش می‌یابد. خصوصیات منحصر به فرد کاتالیستی نانوذره‌ی طلا، فعالیت پذیری آن در دمای محیط است.

اگر نانوذرات طلا روی پایه‌های کاتالیستی از قبیل اکسیدهای فلزی (TiO_2 , ZnO) و غیره) و یا کربن قرار گیرند کاتالیست‌های بسیار فعالی به وجود می‌آید. در دهه ۸۰ هاروتا^۱ کشف کرد که اگر طلا بر روی اکسید فلزی قرار گیرد می‌تواند کاتالیست مناسبی برای اکسیداسیون CO در دمای کمتر از صفر درجه سانتیگراد باشد و هوتیچینگر^۲ هم نشان داد که طلا روی پایه کربنی مناسب ترین

^۱- Harota

^۲- Hutichinger

کاتالیست برای هیدروکلریناسیون استیلن است. باند^۱ و همکارانش به طور اتفاقی متوجه شدند که فعالیت کاتالیستی نانوذرات طلا روی پایه اکسید فلزی برای هیدروژناسیون هیدروکربن غیر اشباع بسیار بالا است. این موارد و مثال‌های متعدد دیگر از فعالیت کاتالیست‌های نانوذرات طلا، مبین این واقعیت است که سرمایه گذاری مناسب در جهت نیازهای تجاری منجر به کاربردهای سودمند بسیاری خواهد شد. این کاربردها می‌تواند شامل کاتالیست‌هایی برای کنترل نشر آلاینده‌های محیطی، تولید هیدروژن خالص برای پاسخگویی به مصارف روز افزون این ماده از قبیل پیل سوختی و غیره باشد [۴۶]. بسیاری از کاتالیست‌های غیر همگنی که امروزه در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند، متشکل از ذرات کوچک مواد فعال کاتالیستی است. این ذرات معمولاً قطری بین یک تا ده نانومتر دارند و روی یک نوع پایه کاتالیستی سوار هستند. استفاده از این نانوذرات منجر به یک سطح تماس بسیار بزرگ بین کاتالیست و فاز مایع یا فاز گاز اطراف می‌شود که متضمن استفاده موثر از ماده کاتالیستی است.

به طور کلی شدت اکسیداسیون طلا تابعی از اندازه ذرات طلاست و وقتی اندازه ذرات طلا کمتر از ۵ نانومتر باشد، فعالیت کاتالیستی به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. تغییراتی که در ساختار الکترونی نانو ذرات بر حسب اندازه شان وجود دارد در رنگ این نانو ذرات مشهود است. به عنوان مثال طلا زرد رنگ است، درحالی‌که نانو ذرات طلا رنگ‌های مختلفی دارد و رنگشان به اندازه نانو ذرات بستگی دارد و در گستره‌ای از آبی تا قرمز، خاکستری و سیاه وجود دارد.

جزئیات ساز و کارهای نانوذرات طلا هنوز کاملاً مشخص نشده؛ اما در این مورد فرضیات مستدلی مطرح گردیده است. بسیاری از کاتالیست‌های طلا و آلیاژهای آن در شرایط محیط، فعالیت-پذیر و بسیار با دوام هستند و معمولاً به برهم کنش بین نانو ذرات طلا و پایه کاتالیست وابسته

^۱ - Band

هستند. فعالیت نانوذرات طلا و آلیاژهای آن، هم از لحاظ تحقیقاتی و هم از لحاظ صنعتی مورد اقبال و توجه روز افزون واقع شده است [۴۶].

۱-۱۳- مروری بر کارهای انجام شده روی سنتز نانو ساختارهای ZnO/Au

و بررسی کاربرد آن ها .

در سال ۲۰۰۶ جیه-جن وو^۱ و همکارانش به مقایسه اثر فتوکاتالیستی فیلم ZnO و nc/ZnO نانو میله و nc /ZnO/Au (nc بستری از جنس Si می باشد) بر روی پساب رنگی متیل اورانژ پرداختند. در این گزارش ابتدا با روش ساختی که قبلاً انجام شده بود فیلم ZnO و ZnO نانو میله بر روی بستر Si (nc) با روش لایه نشانی به وسیله ی تبخیر شیمیایی (CVD) رشد دادند. سپس با روش فتولیز، نانو ذرات طلا بر روی سطح ZnO نانو میله قرار دادند. در این گزارش اثرات مدت زمان تابش دهی نور و غلظت محلول طلا بر روی اندازه ی نانو ذرات طلا را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنالیزهای انجام شده نشان داد که با ثابت نگه داشتن غلظت و افزایش در زمان تابش دهی سایز ذرات ریزتر می شود. همچنین اثر کاتالیستی بر روی پساب رنگی متیل اورانژ نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حضور نانو ذرات طلا خاصیت فتوکاتالیستی را افزایش داده و همچنین با کوچکتر شدن ذرات طلا خاصیت فتوکاتالیستی بهبود می یابد [۴۷].

گوی شان^۲ و همکارانش در سال ۲۰۰۸ سنتز ZnO/Au و بررسی اثر اپتیکی و نوری آن را گزارش نمود اند. در این گزارش ابتدا ZnO کلوئیدی سنتز و سپس ZnO کلوئیدی به وسیله افزایش محلول تری سدیم سیترات ته نشین و در نهایت نانو کریستالهای ZnO به دست آمد. سپس با افزودن محلول H₂AuCl₄ و تغییر رنگ محلول از زرد کمرنگ به محلولی شفاف، نانو کریستالهای ZnO/Au سنتز شد [۴۸].

^۱ -Jih-Jen Wu

^۲ -Guiye Shan

کان کوان^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۸ با استفاده از دو معرف تسریع دهنده و رسوب دهنده NH_3 و Na_2CO_3 کاتالیست $\text{ZnO}/\text{Au}/\text{SiO}_2$ را سنتز و اثر کاتالیستی آن را بر روی اکسایش CO در دمای پایین مورد بررسی قرار دادند. در این کار تحقیقاتی، از کلسینه کردن مخلوط حاوی SiO_2 با محلول استات روی، ZnO/SiO_2 تهیه و در مرحله بعد محلول آبی $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به همراه معرف DP^2 (که این معرف یکبار NH_3 و یکبار Na_2CO_3 می باشد) به ZnO/SiO_2 اضافه شد. نمونه پودری تشکیل شده پس از فیلتر شدن و شستشو با آب، کلسینه شد تا در نهایت $\text{Au}/\text{ZnO}/\text{SiO}_2\text{-NH}_3$ و $\text{Au}/\text{ZnO}/\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ تشکیل گردد. در این تحقیق همچنین فعالیت این دو نوع کاتالیست $\text{Au}/\text{ZnO}/\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ و $\text{Au}/\text{ZnO}/\text{SiO}_2\text{-NH}_3$ برای اکسایش CO مورد بررسی قرار گرفت [۴۹].

در سال ۲۰۰۹ کیان وانگ^۳ و همکارانش روش ساخت جدیدی برای نانو ساختار ZnO/Au با مورفولوژی نانو میله ارائه نمودند و سپس خاصیت فتوکاتالیستی آن را بر روی تخریب رنگدانه ردآمین B بررسی کردند. آنها از ترکیب کردن محلولی از استات روی و محلول سود و سپس قرار دادن آن در اتوکلاو نانو ساختار ZnO با مورفولوژی نانو میله را سنتز و در مرحله بعدی نانو ساختار ZnO را بر روی فویل مسی نشانده و با غوطه ور کردن فویل مسی داخل محلول طلا در حضور کلرید مس نانو ساختار ZnO/Au را سنتز کردند. نتایج فعالیت فتوکاتالیستی در تخریب ردآمین B نشان داد که نانو ساختار ZnO/Au فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری در مقایسه با ZnO نانو میله داشته است [۵۰].

در سال ۲۰۰۹ پونگساپاک پاوینرات^۴ و همکارانش سنتز نانو کامپوزیت های ZnO/Au و ZnO/Pt را با روش FSP^۵ و با استفاده از پیش ماده های نفتالات روی و تری کلرو آیوریک اسید، ZnO/Au مورد بررسی قرار دادند. نتایج XRD و TEM تشکیل فاز فلزی Au و Pt را بعد از تشکیل ZnO و

^۱ -Kun Qian

^۲ Deposition-Precipitation

^۳ - Qian Wang

^۴ - Pongsapak Pawinrat

^۵ - Flame Spray Pyrolysis

همچنین اندازه ذرات Au و Pt به طور میانگین بین ۳ و ۷ نانومتر نشان داد که این تغییر در سایز ذرات وابسته به مقدار Au و Pt از ۱ تا ۳ درصد وزنی می باشد. آزمایشات فتوکاتالیستی نشان داد که افزایش در بازده معدنی شدن رنگ متیلن بلو، فقط برای ZnO/Au قابل ملاحظه است [۵۱].

سنتز و بررسی ZnO/Au در بیوسنسورهای گلوکزی در سال ۲۰۱۰ توسط یین وی^۱ و همکارانش مورد مطالعه قرار گرفت. در این گزارش ابتدا نانو میله های ZnO سنتز و سپس نانو کریستال های طلا مستقیماً روی نانو میله نشانده شد. سپس از این نانو کامپوزیت ها در ساخت بیو سنسور گلوکزی استفاده شد [۵۲].

با توجه به گزارش هایی که به آنها اشاره شد، تا کنون هیچ گزارشی مبنی بر بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نانو ساختارهای ZnO/Au با مورفولوژی های مختلف به جز نانو میله در تخریب رنگدانه های آلی وجود ندارد. بنابراین در این پروژه، نانو ساختارهای ZnO/Au با مورفولوژی های دوکی، ستاره، گل و چندمیله ای شکل سنتز و مشخصه یابی می شود و برای اولین بار فعالیت فتوکاتالیستی آنها در تخریب رنگدانه متیل اورانژ مورد بررسی و مقایسه قرار می گیرد.

^۱ - Yinyin Wei

فصل دوم

تجربی

۲-۱- سنتز مورفولوژی‌های مختلف نانوساختارهای ZnO/Au و ZnO و مطالعه

فعالیت فتوکاتالیزوری آنها در تخریب نوری متیل اورانژ

با توجه به سمی بودن اغلب رنگ‌های مورد استفاده در صنایع از قبیل رنگ متیل اورانژ، ارائه روشی آسان و راحت برای رنگبری و حذف این گونه مواد بسیار مهم است. از این رو در این پروژه با استفاده از نانوساختارهای ZnO/Au و ZnO تخریب کامل متیل اورانژ و تبدیل کردن آن به ترکیبات معدنی H_2O و CO_2 به روش اکسیداسیون پیشرفته مورد بررسی قرار گرفته است.

۲-۲- مواد شیمیایی مورد نیاز

کلیه مواد مورد استفاده در این پروژه موادی با خلوص تجزیه‌ای بوده که این مواد همراه با فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده آنها در جدول (۲-۱) آورده شده است. در تهیه تمام محلول‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده شده است.

جدول (۲-۱): فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده مواد مورد استفاده در این پروژه

ماده	فرمول	شرکت
روی استات منو هیدرات	$(CH_3COO)_2Zn.H_2O$	مرک ^۱
سیتریک اسید منو هیدرات	$C_6H_8O_7.H_2O$	مرک
سدیم هیدروکسید	NaOH	مرک
پلی وینیل پیرولیدون (PVP)	$(C_6H_9NO)_n$	مرک
تتراکلو آئوریک اسید تری هیدرات	$HAuCl_4.3H_2O$	مرک
اتانول	C_2H_5OH	مرک
متیل اورانژ	$C_{14}H_{14}N_3O_3S Na$	مرک
آنیلین	C_6H_7N	مرک

^۱-Merck

۲-۳- تهیه محلول‌های مورد استفاده

محلول ۲۵/۰ میلی مولار تتراکلروآیوریک اسید تری‌هیدرات از حل کردن ۰/۰۹۸۵ گرم تترا-کلروآیوریک اسید تری‌هیدرات در بالن حجمی ۱۰/۰ میلی لیتری و رقیق کردن آن تا خط نشانه با آب مقطر به دست آمد.

محلول ۱۲/۵ میلی گرم بر میلی لیتر PVP از حل کردن ۳/۱۲۵ گرم PVP در یک بالن حجمی ۲۵۰/۰ میلی لیتری و رقیق کردن آن تا خط نشانه با آب مقطر تهیه شد.

برای تهیه محلول ۱۲/۵ مول بر لیتر سود، مقدار ۲۵/۰ گرم سدیم هیدروکسید در بالن حجمی ۵۰/۰ میلی لیتری حل شده و به حجم رسانده شد و سپس در برابر پتاسیم هیدروژن فتالات استاندارد گردید. محلول‌های رقیق تر با غلظت‌های ۰/۴، ۰/۳۰۰، ۰/۲۲۵ و ۰/۱۰۰ مول بر لیتر سدیم هیدروکسید از رقیق سازی محلول اصلی تهیه شدند.

محلول ۰/۱۰۰ مول بر لیتر استات روی از حل کردن ۰/۵۴۸ گرم استات روی منو هیدرات در بالن حجمی ۲۵/۰ میلی لیتری و رقیق کردن آن تا خط نشانه به دست آمد.

آنیلین خریداری شده قبل از استفاده دوبار در خلا تقطیر شد و سپس مورد استفاده قرار گرفت.

محلول ۰/۱۰۰ نرمال از کلریدریک اسید از رقیق کردن ۲/۵ میلی لیتر از اسید ۴/۰ نرمال در یک بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی لیتری تهیه شد.

۲-۴- دستگاه های مورد استفاده

برای ثبت طیف های مرئی-ماورا بنفش از دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتویی ری لی^۱ مدل ۲۶۱۰ UV- با یک جفت سل کوارتز ۱/۰ سانتی متری استفاده شد. برای اندازه گیری زمان از یک زمان سنج و برای اندازه گیری pH محلول ها از یک دستگاه pH متر، متراهم^۲ مدل ۷۴۴ مجهز به یک الکتروود مرکب شیشه-کالومل (۳/۰۰مولار) استفاده شد. عمل توزین برای ساخت محلول های متفاوت توسط ترازوی سارتریوس^۳ مدل A200S با دقت ۰/۱ میلی گرم انجام شد. برای خشک کردن نمونه ها از یک دستگاه آون حرارتی ممرت^۴ استفاده شد. برای بررسی اثر فتوکاتالیستی از یک فتوراکتور ساخته شده در آزمایشگاه که شامل یک اتاقک چوبی، یک لامپ ۴۰۰ وات بخار جیوه و همزن مغناطیسی هایدولف^۵ بود، استفاده گردید.

تصاویر میکروسکوپ پویشی الکترونی (SEM) با استفاده از دستگاه SEM هیتاچی^۶ مدل (S-4160) گرفته شد. طیف های پراش پرتوی ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه XRD بروکر ای ایکس اس^۷ مدل (B8-Advance) بدست آمد. تصاویر TEM با استفاده از دستگاه TEM فیلیپس^۸ مدل (CM120) به دست آمد. آنالیز انرژی پراکنده شده ی پرتو X (EDX) با استفاده از دستگاه EDX فیلیپس مدل (XL30) اندازه گیری شد.

^۱ -Ray Leigh

^۲ -Metrohm

^۳ -sartorius

^۴ -Memmert

^۵ -Heidolph

^۶ - Hitachi

^۷ -Burker AXS

^۸ - Philips

۲-۵- سنتز نانو ذرات طلا آنیلین دار شده

نانوذرات طلا با تغییر جزیی در روش ارائه شده در مرجع [۵۳] تهیه گردید. برای سنتز نانو ذرات طلا، ابتدا ۲۵/۰ میلی گرم سیتریک اسید در ۳۵/۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر در دمای ۸۰/۰ درجه سانتیگراد حل شد. سپس ۱/۰ میلی لیتر از محلول ۲۵/۰ میلی مولار تتراکلرو آیوریک به آن اضافه شد. محلول بدون همزدن، پس از ۱۰/۰ دقیقه از زرد کم رنگ به صورتی تغییر رنگ یافت. پس از این تغییر رنگ به طور هم زمان ۰/۱۰ میلی لیتر آنیلین دو بار تقطیر شده و ۰/۵۰ میلی لیتر محلول ۲۵/۰ میلی مولار طلا به محلول بالا اضافه شد. محلول به مدت ۵ دقیقه حرارت داده شد به گونه‌ای که دمای محلول در ۸۰/۰ درجه سانتیگراد ثابت نگه داشته شد. محلول صورتی رنگ حاوی نانوذرات طلا به مدت ۵ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد. پس از این مدت، رنگ محلول به صورتی روشن تغییر یافته و رسوب تیره رنگ در ته ظرف تشکیل شد. محلول با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شده و رسوب تیره رنگ از محلول صورتی جدا و دور ریخته شد. این محلول شامل نانو ذرات طلای پوشیده شده با الیگو آنیلین می‌باشد.

۲-۶- سنتز نانو ساختارهای اکسید روی-طلا و نانو ساختارهای اکسیدروی با

مورفولوژی های متفاوت

برای سنتز نانوساختارهای ZnO/Au، ۲۵/۰ میلی لیتر از محلول نانو ذرات طلای سنتز شده در قسمت (۲-۵) به بشر ۶۰۰ میلی‌لیتری انتقال داده شد. بشر در حمام روغن در دمای ۶۰ درجه قرار گرفت. پس از تعادل حرارتی به محلول نانوذرات طلا، به ترتیب ۲۵۰/۰ میلی‌لیتر PVP با غلظت ۱۲/۵ میلی گرم بر لیتر اضافه شد و ۲۵/۰ میلی‌لیتر محلول استات روی ۰/۱۰۰ مول بر لیتر اضافه شد. محلول به مدت یک دقیقه به آرامی به هم زده شد تا کاملاً یکنواخت شود. سپس محلول سود با

غلظت مشخص (۴/۰۰ مولار برای ساختار چند میله ای^۱، ۰/۵۰۰ مولار برای ساختار گل^۲، ۰/۳۰۰ مولار برای ساختار ستاره^۳ و ۰/۲۲۵ مولار برای ساختار دوکی^۴) به آن اضافه شد. پس از اضافه شدن سود، محلول به مدت ۱/۰ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد نگه داشته شد تا رسوب سفید رنگ ZnO/Au تشکیل شود. محلول روی رسوب به وسیله سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه از رسوب جدا گردید و رسوب در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در آون به مدت ۴ ساعت خشک شد. در این روش سنتز، تغییر در غلظت سود منجر به تشکیل ساختارهای چندمیله‌ای، گل، ستاره، دوکی شکل می شود. برای ساخت نانو ساختارهای اکسید روی همین فرآیند تکرار شد با این تغییر که به جای ۲۵ میلی لیتر محلول طلا، ۲۵ میلی لیتر آب اضافه گردید.

در این فرآیند استفاده از محلول PVP علاوه بر جلوگیری از تجمع ذرات، رشد انتخابی صفحات کریستالی ZnO در جهت های معینی را کنترل می کند و غلظت سود نیز بر میزان رشد کریستال های ZnO در همان صفحات کریستالی کنترل شده به وسیله PVP، موثر است. در نتیجه می توان با کنترل غلظت سود در حضور PVP، مورفولوژی های متفاوت از ZnO یا ZnO/Au را سنتز نمود. [۵۳]

۷-۲- مشخصه یابی نانو ساختارهای سنتز شده

بعد از تهیه نانو ساختارهای مورد نظر، جهت اثبات درستی روش سنتز و بررسی نانو ساختارهای سنتز شده، نمونه ها تحت آنالیزهای مختلف قرار گرفتند.

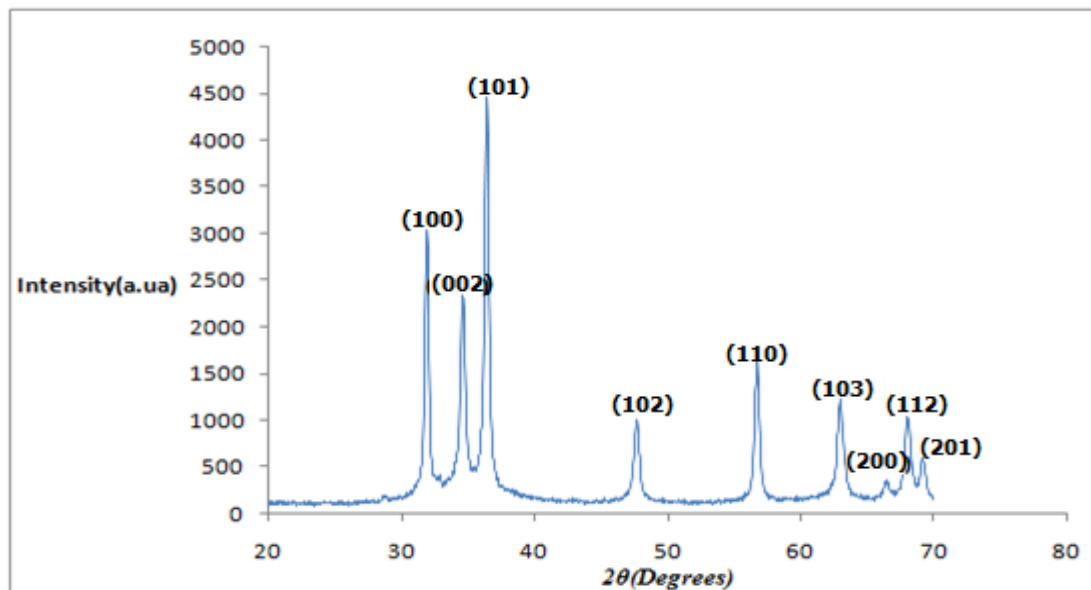
^۱ Multipod

^۲ Flower

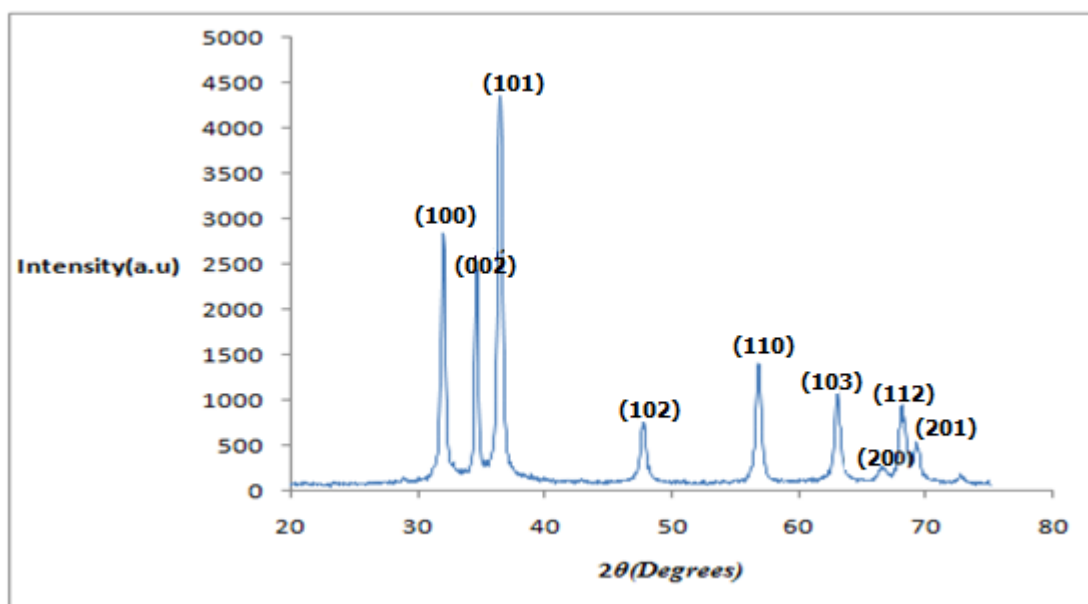
^۳ Star

^۴ Spindle

به منظور تایید تشکیل نانو ذرات اکسید روی با ساختار کریستالی، طیف های XRD چهار نمونه فوق ثبت گردید. این طیف ها در شکل (۱-۲) نشان داده شده اند. با بررسی و مقایسه بر روی این طیف ها تفاوت هایی در شدت پیک های مربوط به صفحات مختلف اکسید روی مشاهده می شود که نشان دهنده متفاوت بودن مورفولوژی نانو ساختار های سنتز شده می باشد [۵۳].



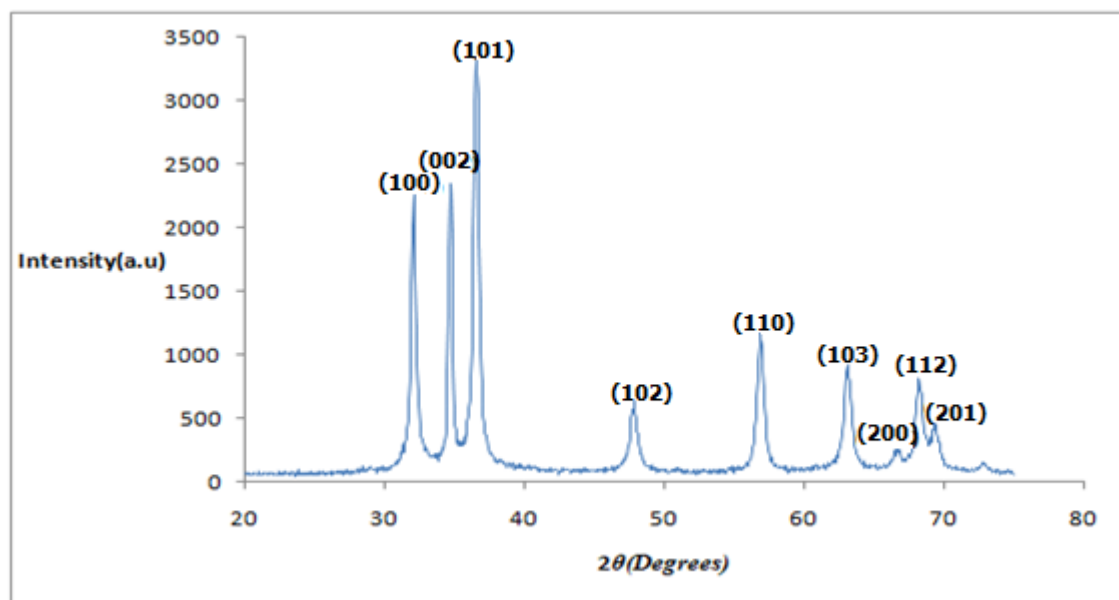
(الف)



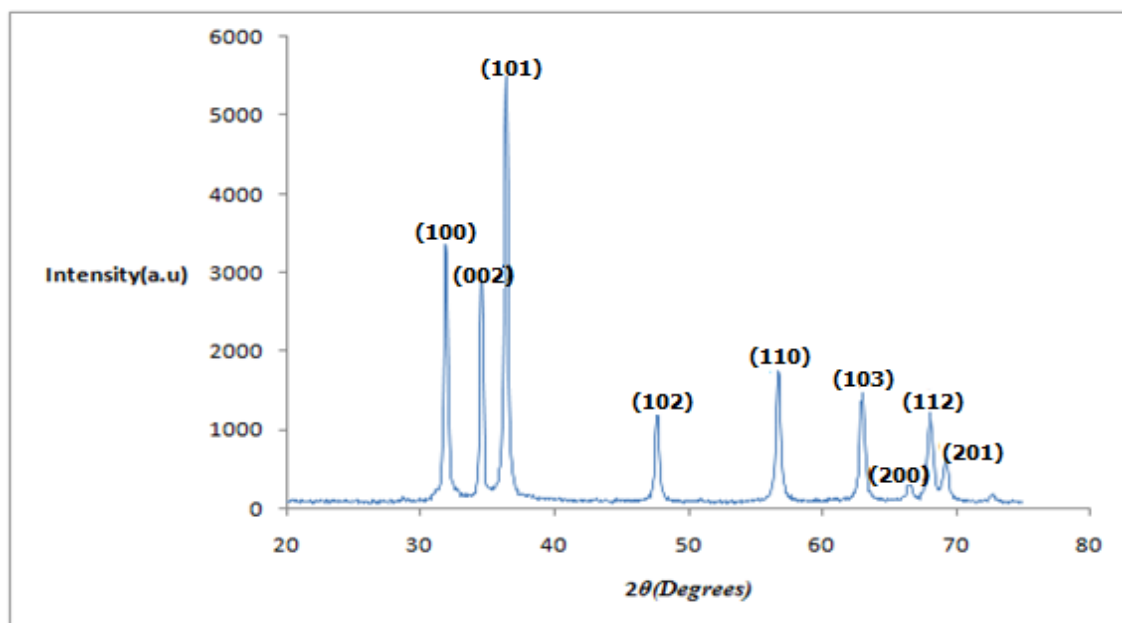
(ب)

شکل (۱-۲) طیف‌های XRD مورفولوژی‌های ZnO/Au، (الف) دوکی شکل، (ب) ستاره شکل، (ج) گل شکل، (د) چند میله‌ای شکل.

شکل (۱-۲) ادامه



(ج)



(د)

صفحات نشان داده شده در طیف XRD شکل (۲-۱) تاییدی بر تشکیل بلورهای اکسید روی- طلا در چهار نمونه است. علاوه بر آن الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های سنتز شده با الگوی پراش فاز اکسید روی طبیعی هگزاگونال [۵۴]، در جدول (۲-۲) مقایسه شده است که نشان‌دهنده وجود نانو ذرات اکسید روی به صورت هگزاگونال می‌باشد. در این جدول (d) فاصله‌ی بین صفحات، I شدت، I_0 ماکزیمم شدت در راستاهای (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۱۰) می‌باشد.

جدول (۲-۲) مقایسه نمونه های سنتز شده با نمونه استاندارد اکسید روی هگزاگونال

Card No (۳۶-۱۴۵۱) نمونه استاندارد			دوکی شکل		ستاره شکل		گل شکل		چند میله‌ای شکل	
Hkl	d	I/I ₀	D	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	D	I/I ₀
۱۰۰	۲/۸۱۴	۵۷	۲/۸۰۰۴۵	۶۸	۲/۷۹۶۲۱	۶۲	۲/۷۹۱۴۳	۶۷	۲/۸۰۳۲۶	۶۱
۰۰۲	۲/۶۰۳	۴۴	۲/۵۸۷۶۳	۵۲	۲/۵۸۸۲۳	۵۸	۲/۵۸۴۷۳	۷۰	۲/۵۹۳۸۹	۵۴
۱۰۱	۲/۴۷۵۹	۱۰۰	۲/۴۶۴۹۷	۱۰۰	۲/۴۶۱۴۹	۱۰۰	۲/۴۵۷۵۹	۱۰۰	۲/۴۶۷۱۸	۱۰۰
۱۱۰	۱/۶۲۴۷	۳۲	۱/۶۲۱۴۱	۳۶	۱/۶۱۹۳۹	۳۲	۱/۶۱۸۱۵	۳۵	۱/۶۲۱۳۲	۳۲

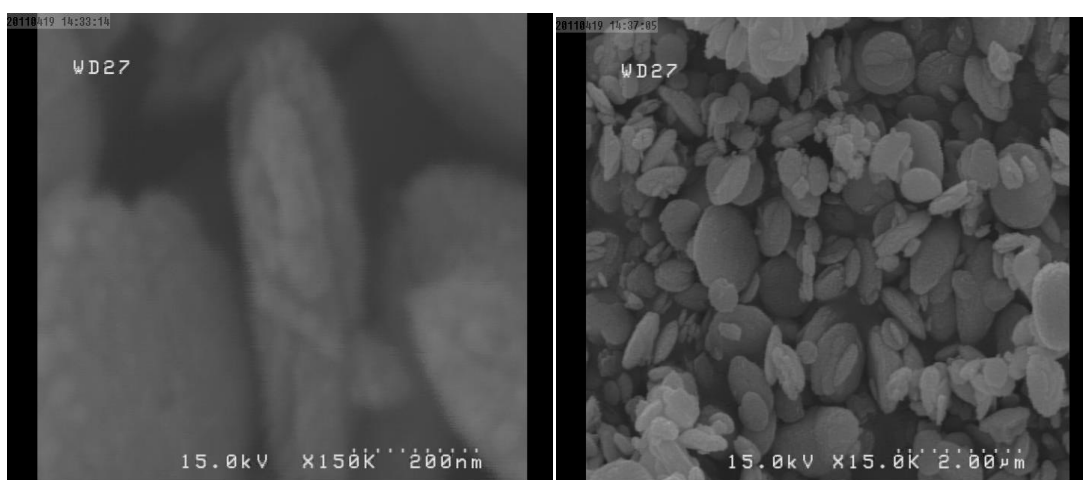
اندازه ذرات چهار نمونه، با استفاده از پهنای نوارهای الگوی XRD و رابطه شرر (رابطه (۱-۱)) محاسبه گردیده است. نتایج در جدول (۲-۳) نشان می‌دهد در هر چهار نمونه اندازه ذرات در حد نانومتری می‌باشد.

جدول (۲-۳): اندازه نانو ذرات ZnO/Au از رابطه شرر

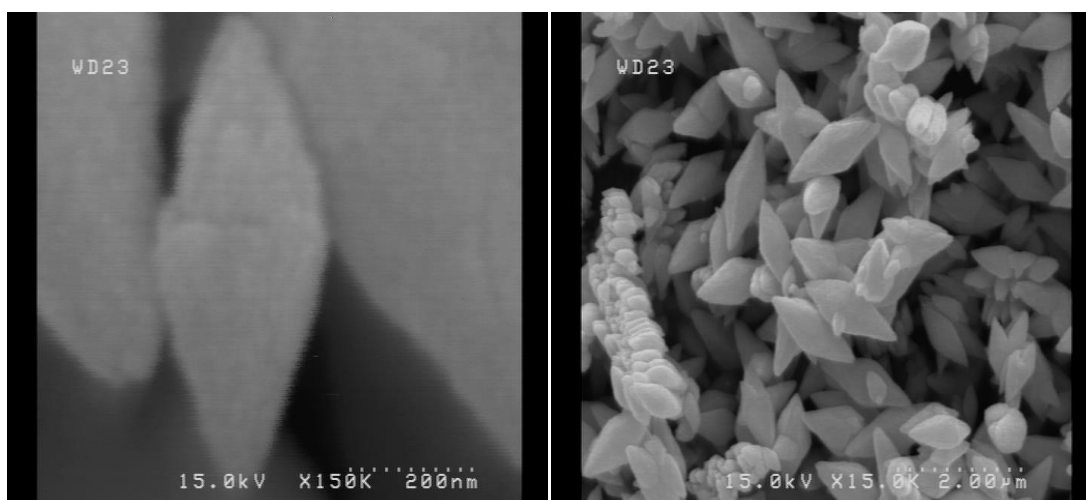
مورفولوژی نمونه ZnO/Au	شکل دوکی	شکل ستاره	شکل گل	شکل چند میله‌ای
اندازه ذرات ZnO محاسبه شده برای صفحه (۱۰۱) بر حسب نانومتر	۲۵/۸۸	۲۴/۲۰	۲۰/۷۰	۲۸/۰۷
اندازه ذرات ZnO محاسبه شده برای صفحه (۱۰۰) بر حسب نانومتر	۲۷/۵۷	۲۶/۰۱	۲۲/۶۲	۲۸/۹۶

اندازه ذرات ZnO محاسبه شده برای صفحه (۰۰۲) بر حسب نانومتر	۲۳/۳۵	۲۸/۲۷	۲۸/۴۵	۳۱/۲۳
---	-------	-------	-------	-------

تصاویر میکروسکوپ پویشی الکترونی (SEM) نانو ساختارهای ZnO و ZnO/ Au سنتز شده در شکل (۲-۲) نشان داده شده است. این تصاویر نشان می دهد که با کنترل غلظت واکنش دهنده ها و در نتیجه تاثیر در میزان رشد، نانوساختارهای ZnO و ZnO/Au با مورفولوژی های دلخواه تشکیل شده است.



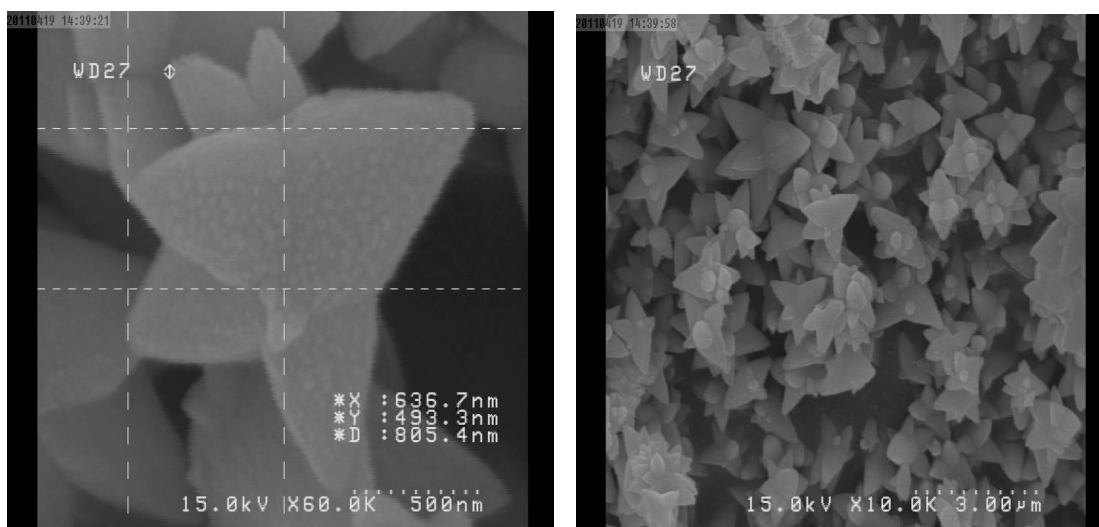
(الف)



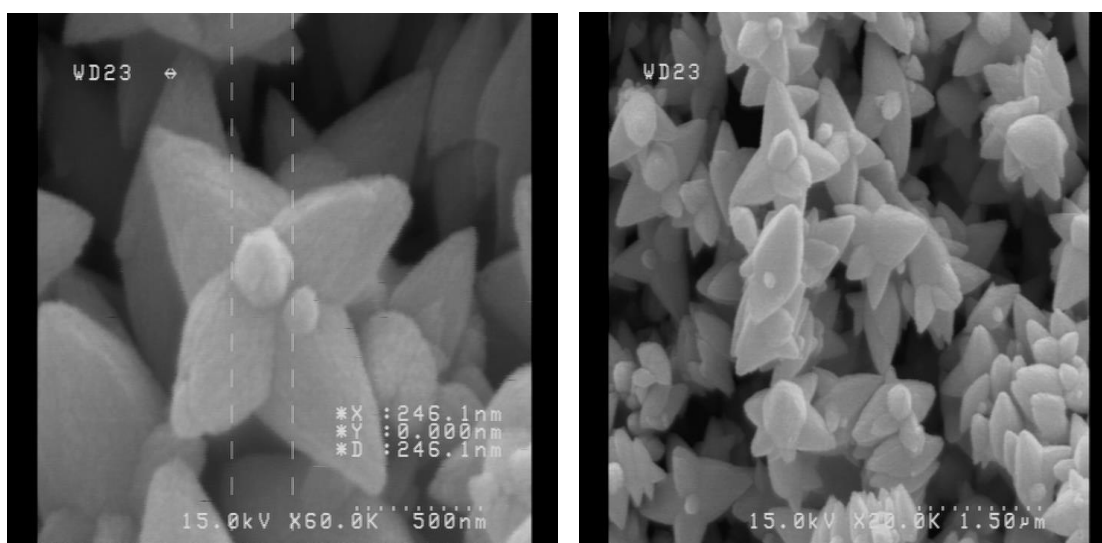
(ب)

شکل (۲-۲) تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده: الف) ساختار ZnO/Au دوکی شکل، ب) ساختار ZnO دوکی شکل، ج) ساختار ZnO/Au ستاره شکل، د) ساختار ZnO ستاره شکل، ه) ساختار ZnO/Au گل شکل، ی) ساختار ZnO گل شکل، و) ساختار ZnO/Au چند میله‌ای شکل، ن) ساختار ZnO چند میله‌ای

شکل (۲-۲) ادامه

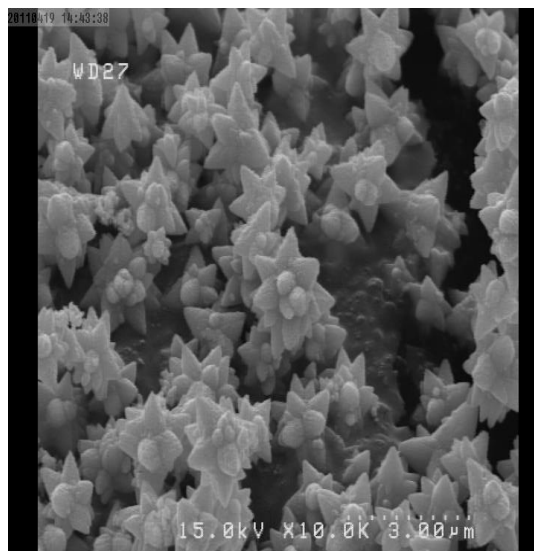
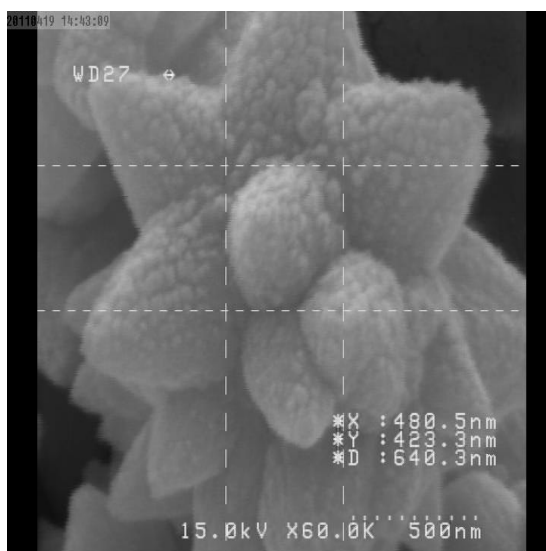


(ج)

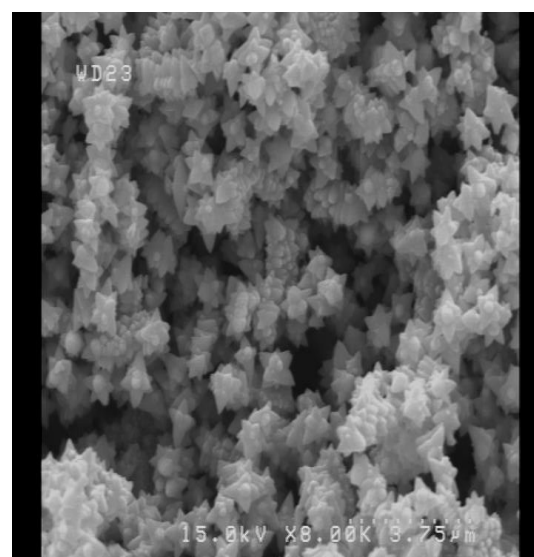
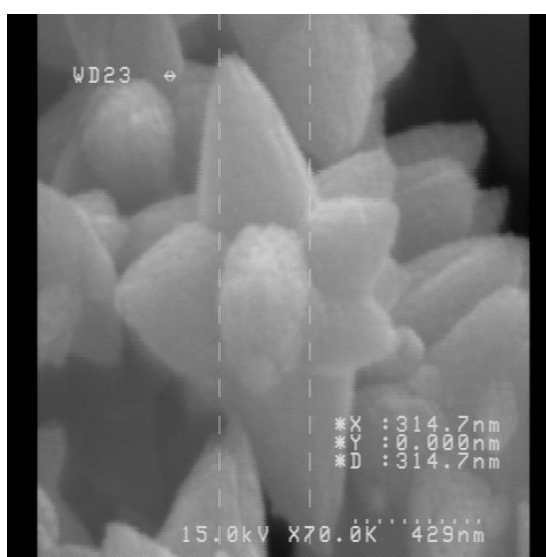


(د)

شکل (۲-۲) ادامه



(ه)

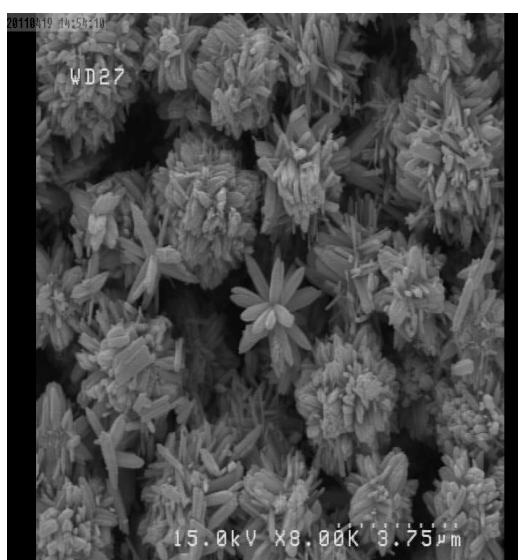


(و)

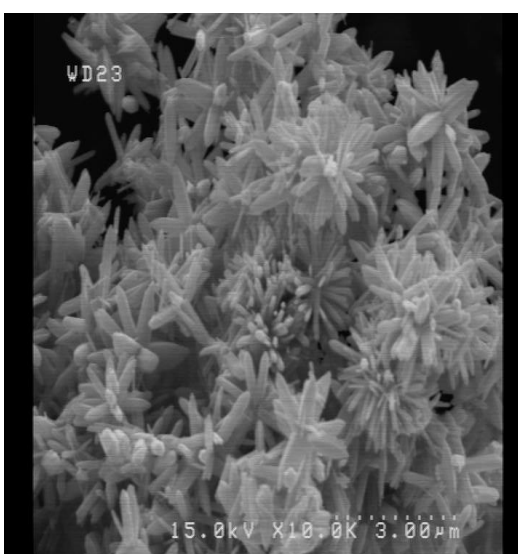
شکل (۲-۲) ادامه



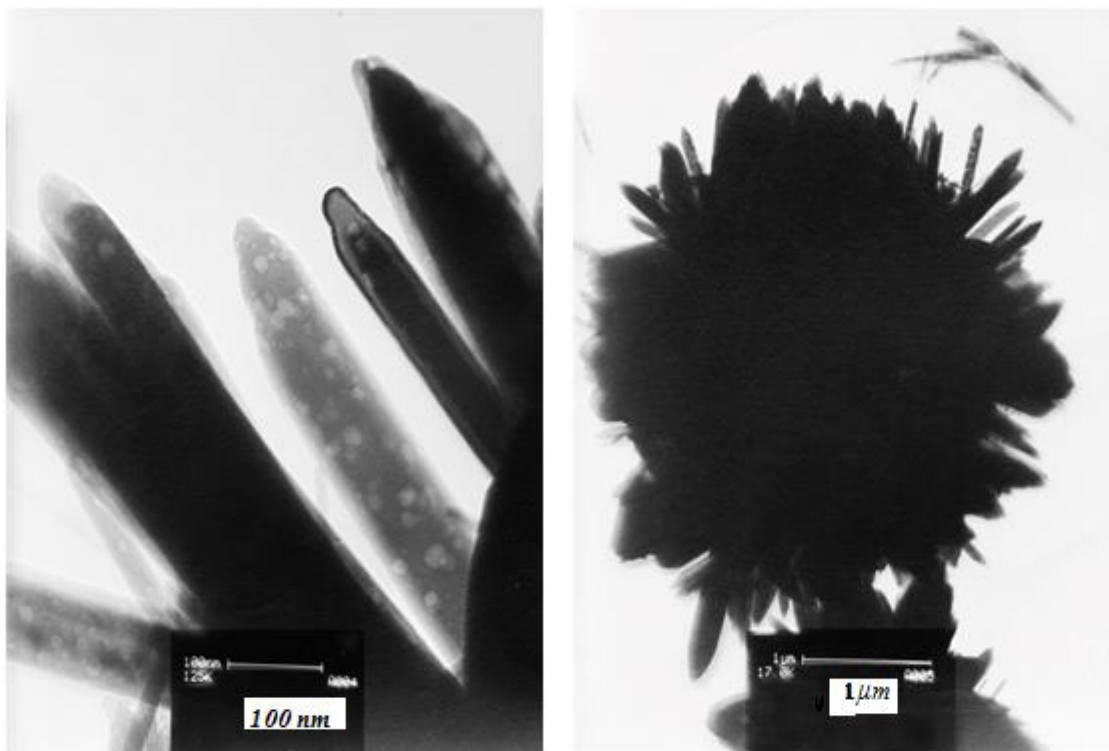
(و)



(ن)



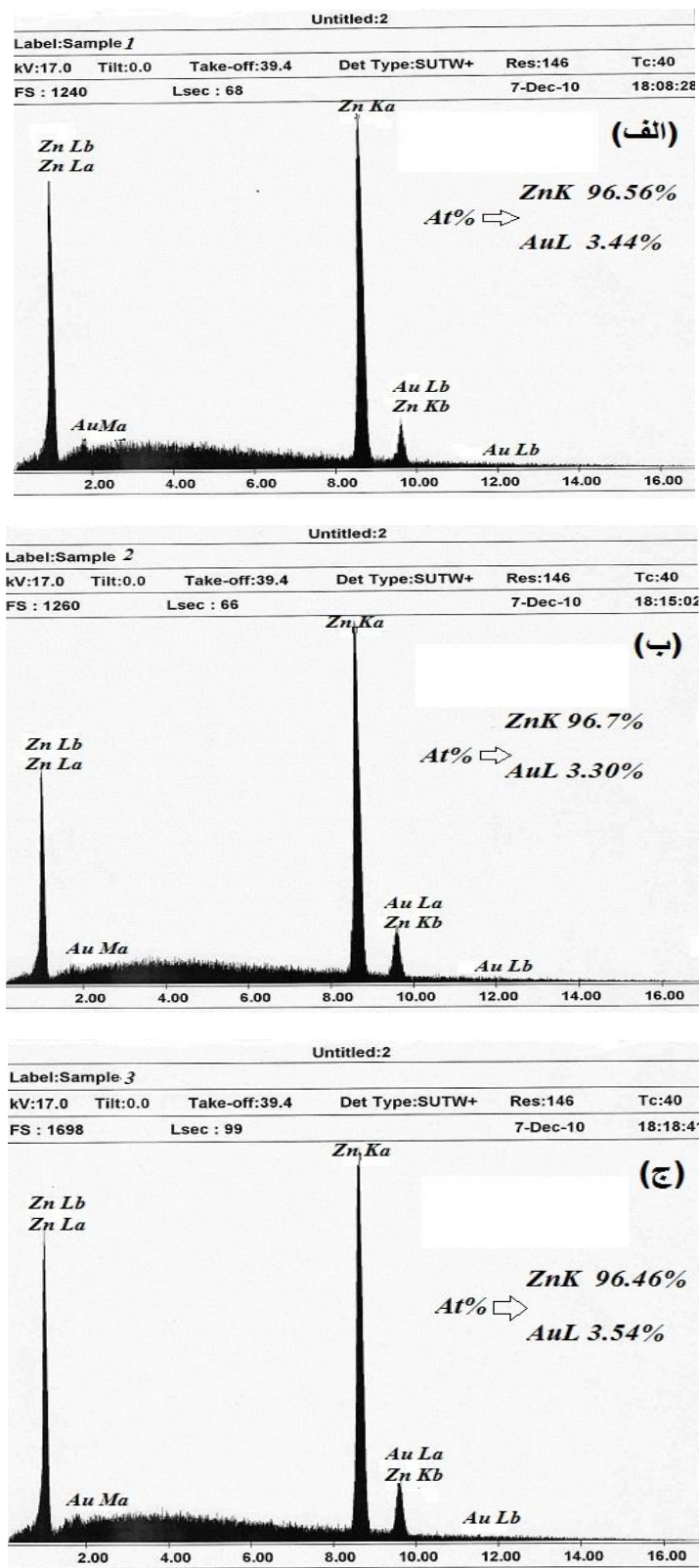
تصاویر میکروسکوپ عبوری الکترونی (TEM)، (شکل (۳-۲)) علاوه بر نشان دادن مرفولوژی سطح، ساختار و اندازه نانو ساختار چند میله‌ای شکل، نانو ذرات طلا را که بر روی سطح اکسید روی قرار گرفته اند به خوبی نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۳-۲) اندازه ذرات نشان داده شده از نانوذرات طلا ۳ تا ۷ نانومتر می‌باشد.



شکل (۳-۲) تصاویر TEM نمونه سنتز شده ZnO/Au، ساختار چند میله‌ای

آنالیز انرژی پراکنده شده پرتو X (EDX) ساختارهای سنتز شده در شکل (۴-۲) نیز درصد عناصر روی و طلا را نشان داده است. بر طبق اطلاعات داده شده از این طیف‌ها، به طور میانگین وجود ۳/۴۳ درصد طلا در نمونه‌ها گزارش شده است.

$$(3/30 + 3/44 + 3/54) / 3 = 3/43$$



شکل (۲-۴) طیف EDX نمونه‌های سنتز شده: (الف) ستاره شکل (ب) گل شکل (ج) چندمیله ای شکل.

۲-۸- بررسی کارایی نانوساختارهای ZnO/Au در رنگبری و آلاینده

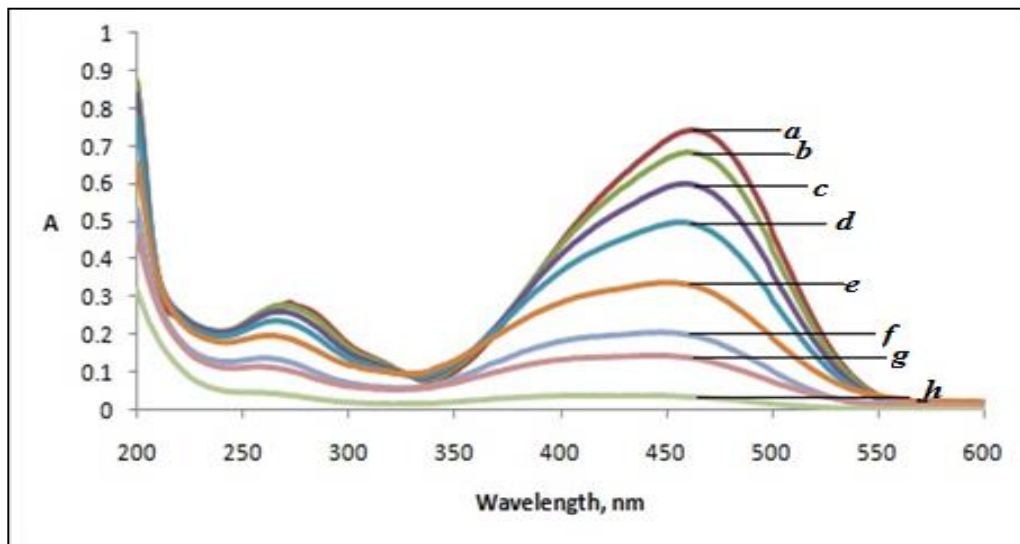
متیل اورانژ

۲-۸-۱- رسم طیف جذبی

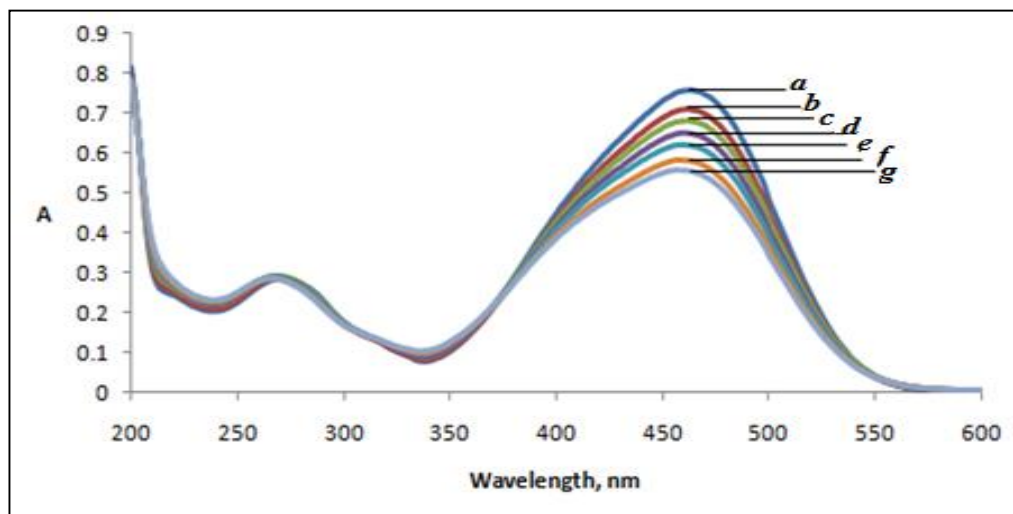
به منظور بررسی کارایی نانوذرات ZnO/Au در رنگبری و تخریب نوری متیل اورانژ تغییرات طیف جذبی مخلوط واکنش در زمان های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. برای بدست آوردن طیف جذبی به صورت زیر عمل شد:

ابتدا ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر و با $\text{pH} = 6/5$ تهیه شده و به داخل یک بشر ۲۵۰/۰ میلی لیتری منتقل گردید. سپس مقدار ۱۰/۰ میلی گرم از فتوکاتالیست ZnO/Au به دقت توزین شده و به محلول افزوده شد. محلول برای انجام جذب سطحی، به مدت ۲۰ دقیقه بوسیله همزن مغناطیسی در تاریکی هم زده شد. پس از اطمینان از تعادل جذب سطحی، ۲/۰ میلی لیتر از محلول به داخل یک لوله آزمایش منتقل شده و به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ گردید تا ذرات معلق فتوکاتالیست ته نشین شود سپس محلول به منظور ثبت طیف جذبی، به سل دستگاه اسپکتروفتومتر سرریز شد و طیف جذبی محلول در محدوده طول موجی ۲۰۰-۶۰۰ نانومتر ثبت گردید. محلول به محلول اصلی بر گردانده شد و مخلوط واکنش در داخل فتورآکتور قرار گرفت و لامپ UV روشن گردید. در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه ای پس از روشن شدن لامپ UV و شروع واکنش فتوشیمیایی، حجم های ۲/۰ میلی لیتری از مخلوط واکنش به داخل لوله سانتریفیوژ منتقل شده و مطابق قبل پس از جداسازی فتوکاتالیست، طیف جذبی محلول در ناحیه ۲۰۰-۶۰۰ نانومتر ثبت گردید. به این ترتیب ۸ طیف جذبی متوالی با فواصل زمانی هر ۲۰ دقیقه ثبت گردید که نتایج حاصل در شکل (۲-۵) نشان داده شده است. برای ثبت طیف جذبی محلول

شاهد نیز به همین صورت عمل شد با این تفاوت که فتوکاتالیست به محلول اضافه نگردید. طیف‌های جذبی شاهد نیز در شکل (۶-۲) نشان داده شده است.



شکل (۵-۲): طیف جذبی سیستم واکنش در حضور فتوکاتالیست، شرایط: ۱۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ گرم بر لیتر، pH= ۶/۵ (a)، ۰/۰ (b)، ۲۰ (c)، ۴۰ (d)، ۶۰ (e)، ۸۰ (f)، ۱۰۰ (g)، ۱۲۰ (h) دقیقه پس از روشن شدن لامپ UV (شروع واکنش فتوشیمیایی).

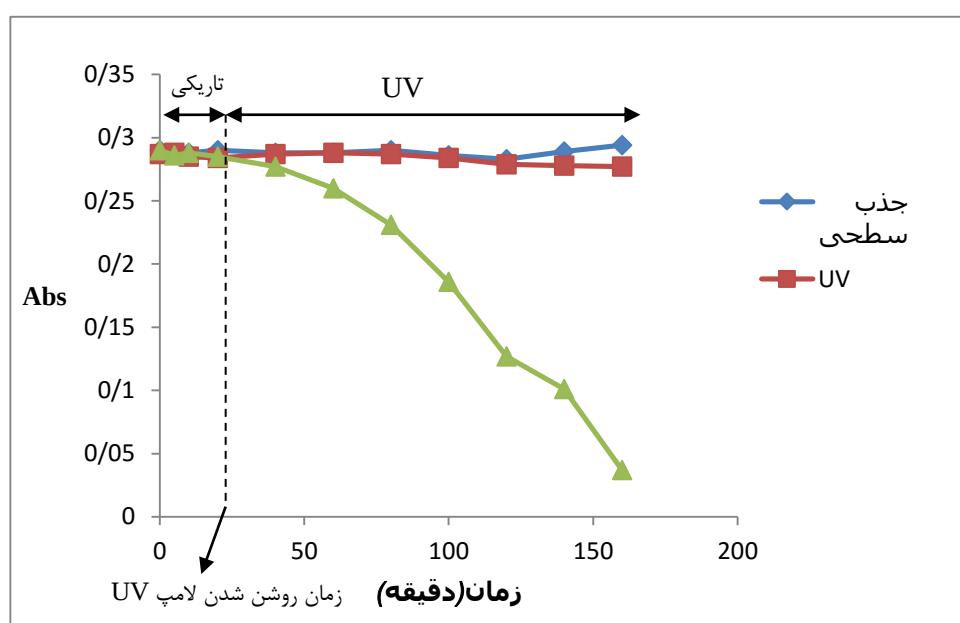


شکل (۶-۲): طیف جذبی سیستم واکنش در غیاب فتوکاتالیست. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ گرم بر لیتر، pH= ۶/۵ (a)، ۰/۰ (b)، ۲۰ (c)، ۴۰ (d)، ۶۰ (e)، ۸۰ (f)، ۱۰۰ (g)، ۱۲۰ دقیقه پس از روشن شدن لامپ UV (شروع واکنش فتوشیمیایی).

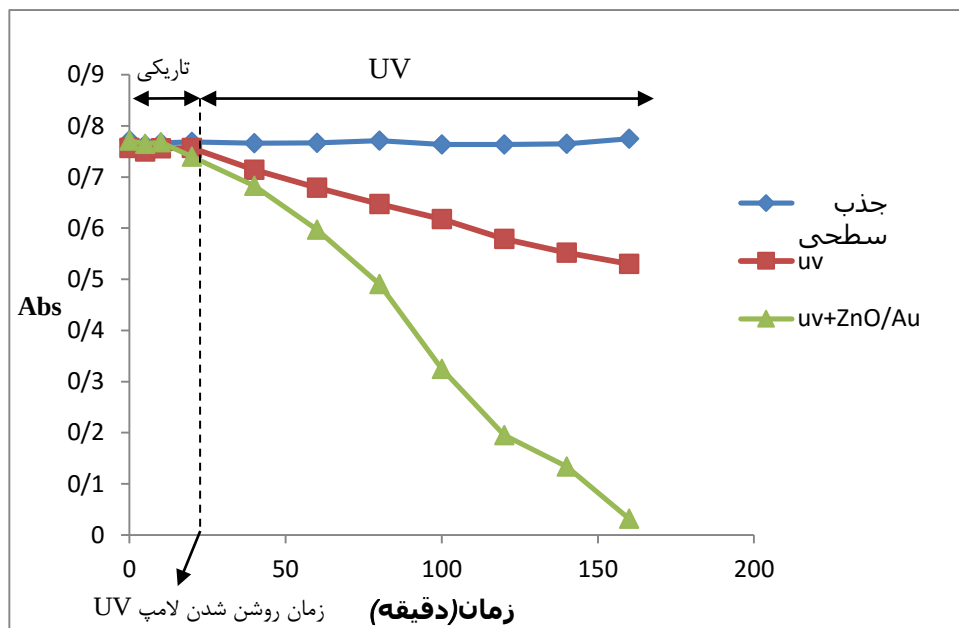
در طیف جذبی متیل اورانژ دو باند جذبی در طول موج های ۴۶۴ و ۲۷۲ نانومتر مشاهده می-شود. با توجه به ساختار گسترده متیل اورانژ (شکل (۱-۴)) باند جذبی ناحیه مرئی در طول موج ۴۶۴ نانومتر به علت وجود پیوند آزو در ساختار متیل اورانژ و باند جذبی در طول موج ۲۷۲ نانومتر مربوط به وجود حلقه های فنیلی در ساختار آن است. بنابراین کاهش در باند جذبی ۴۶۴ نانومتری در اثر شکسته شدن پیوند آزو بوده و در نتیجه یک فرآیند رنگبری است. در حالیکه کاهش جذب در ناحیه ۲۷۲ نانومتر به علت تخریب حلقه های فنیلی و معدنی شدن متیل اورانژ است. همانگونه که در شکل (۲-۶) مشاهده می-شود، در غیاب فتوکاتالیست ZnO/Au سرعت رنگبری (کاهش جذب در طول موج ۴۶۴ نانومتر) بسیار کم است و تخریب کامل و یا معدنی شدن (کاهش جذب در طول موج ۲۷۲ نانومتر) رخ نمی دهد. در حالیکه همانگونه در شکل (۲-۵) نشان داده شده است در حضور کاتالیست هر دو فرآیند رنگبری و تخریب تا ۱۴۰ دقیقه به طور کامل انجام می شود که نشان دهنده اثر کاتالیستی نانوذرات ZnO/Au می باشد. بنابراین از اندازه گیری کاهش مقادیر جذب در طول موج های ۴۶۴ و ۲۷۲ می توان به عنوان معیاری برای دنبال کردن به ترتیب میزان رنگبری و تخریب متیل اورانژ استفاده نمود.

برای بررسی بیشتر، جذب مخلوط واکنش با زمان در طول موجهای ۴۶۴ و ۲۷۲ نانومتر در شرایط فقط تاریکی، فقط تابش نور UV و تابش نور UV به همراه کاتالیست دنبال گردید. در شرایط تاریکی هدف بررسی فرآیند جذب سطحی می-باشد که پس از افزودن ۱۰/۰ میلی گرم از کاتالیست ZnO/Au به ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم متیل اورانژ، این محلول روی همزن مغناطیسی در فتوراکتور قرار داده شد. سپس هر ۵ دقیقه، ۲/۰ میلی لیتر از آن به لوله سانتریفیوژ منتقل و جذب آن اندازه گیری شد. نتایج در شکلهای (۲-۷) و (۲-۸) بیانگر این است که میزان رنگبری و تخریب متیل اورانژ در اثر واکنش فتوشیمیایی در حضور کاتالیست ZnO /Au در مدت زمان حدود ۱۴۰ دقیقه به طور کامل انجام می-شود در حالیکه بدون حضور فتوکاتالیست فرآیند های تخریب و

رنگبری تقریباً ناچیز می‌باشند. نمودار جذبی نشان داد که فرآیند جذب سطحی متیل اورانژ بر روی سطح کاتالیست در زمان ۱۰ دقیقه پس از هم زدن مخلوط رنگ و کاتالیست در تاریکی کامل می‌شود. لذا در کلیه بررسی ها برای اطمینان از کامل شدن تعادل جذب سطحی رنگ، مخلوط رنگ و کاتالیست به مدت ۲۰ دقیقه در تاریکی همزده شد.



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



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

۹-۲- بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر کارایی فتوکاتالیست در رنگبری و تخریب متیل اورانژ

پارامترهای بررسی شده به ترتیب عبارتند از:

- ۱- pH
- ۲- مقدار کاتالیست
- ۳- غلظت متیل اورانژ
- ۴- اثر هم زدن محلول
- ۵- اثر اکسیژن محلول

۲-۹-۱- روش کار در بهینه سازی

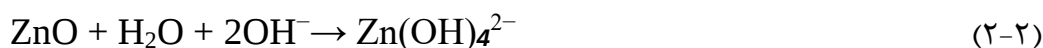
به منظور بدست آوردن بهترین شرایط برای رنگبری و تخریب متیل اورانژ طی واکنش فتوشیمیایی در حضور فتوکاتالیست ZnO /Au، کلیه عوامل موثر بر سرعت واکنش های تخریب و رنگبری مورد بررسی قرار گرفت. برای بهینه کردن متغیرهای موثر بر واکنش از روش بهینه سازی یک متغیر در یک زمان استفاده شد. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته شده و فقط پارامتری که باید بهینه شود تغییر داده شد. روش کار کلی به این صورت بود که ۱۰۰/۰ میلی لیتر از محلول متیل اورانژ با غلظت معینی که اسیدیته آن در pH مورد نظر تنظیم شده بود به بشر ۲۵۰/۰ میلی لیتر انتقال یافت سپس مقدار معینی فتوکاتالیست ZnO /Au به محلول رنگ اضافه گردید. بشر حاوی مخلوط واکنش بر روی هم زن مغناطیسی در رآکتور فتوشیمیایی قرار گرفت و فاصله لامپ UV تا سطح محلول در کلیه آزمایش ها در ۱۲ سانتی متر تنظیم گردید. محلول برای انجام فرآیند جذب سطحی به مدت ۲۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی و در تاریکی قرار گرفت. پس از اطمینان از اتمام جذب سطحی ۲/۰ میلی لیتر از محلول به داخل یک لوله آزمایش منتقل شده و به منظور جداسازی ذرات فتوکاتالیست، به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول به داخل سل دستگاه اسپکتروفتومتر سرریز شد و جذب آن در طول موجهای ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازه گیری گردید سپس لامپ UV روشن و مطابق قبل جذب محلول رنگ در طول موجهای مذکور و در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه ای پس از واکنش اندازه گیری گردید. پارامتر کسر تبدیل (X) به عنوان معیاری از میزان رنگبری و تخریب رنگ در نظر گرفته شد. مقدار X از رابطه (۱-۲) محاسبه گردید. در این رابطه CO بیانگر غلظت اولیه رنگ و C غلظت رنگ در هر لحظه می باشد و X نیز کسرتبدیل در آن لحظه است [۵۵].

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

لازم به ذکر است که بررسی های اولیه نشان داد که فعالیت فتوکاتالیستی مورفولوژی چندمیله ای ZnO/Au نسبت به سایر مورفولوژی ها بیشتر است لذا در بررسی پارامترهای موثر بر واکنش از مورفولوژی چندمیله ای استفاده شد و سپس در شرایط بهینه به دست آمده فعالیت این ساختارها مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.

۲-۹-۲- بررسی اثر pH بر راندمان رنگبری و تخریب

از آنجا که ZnO در محیط های خیلی اسیدی و خیلی بازی طبق واکنش های (۲-۲) و (۳-۲) حل می شود [۵۶] در نتیجه اثر pH بر روی راندمان رنگبری تخریب در محدوده ۴/۰-۸/۰ بررسی شد.



در این بررسی روش کار به این صورت بود که ۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ (MO) که pH آن در محدوده ۴/۰-۸/۰ به وسیله سود ۰/۱۰ نرمال یا هیدروکلریدریک اسید ۰/۱۰ نرمال تنظیم شده بود به یک بشر ۲۵۰/۰ میلی لیتری منتقل گردید سپس مقدار ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست به آن افزوده شد. محلول برای انجام فرآیند جذب سطحی، به مدت ۲۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی و در تاریکی قرار گرفت. پس از اطمینان از اتمام جذب سطحی ۲/۰ میلی لیتر از محلول به داخل یک لوله آزمایش منتقل شده و به منظور جداسازی ذرات فتوکاتالیست، به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول به داخل سل دستگاه اسپکتروفتومتر سرریز شد. سپس جذب محلول در طول موجهای ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازه گیری و محلول به مخلوط اصلی بر گردانده شد. پس از قرار دادن مخلوط واکنش در فتوراکتور، لامپ UV روشن گردید. در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه ای پس از روشن شدن لامپ UV و شروع واکنش فتوشیمیایی، حجم های ۲/۰ میلی لیتری از مخلوط واکنش به داخل لوله سانتریفیوژ منتقل شده و مطابق قبل پس از جداسازی فتوکاتالیست، جذب محلول در طول موجهای ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازه

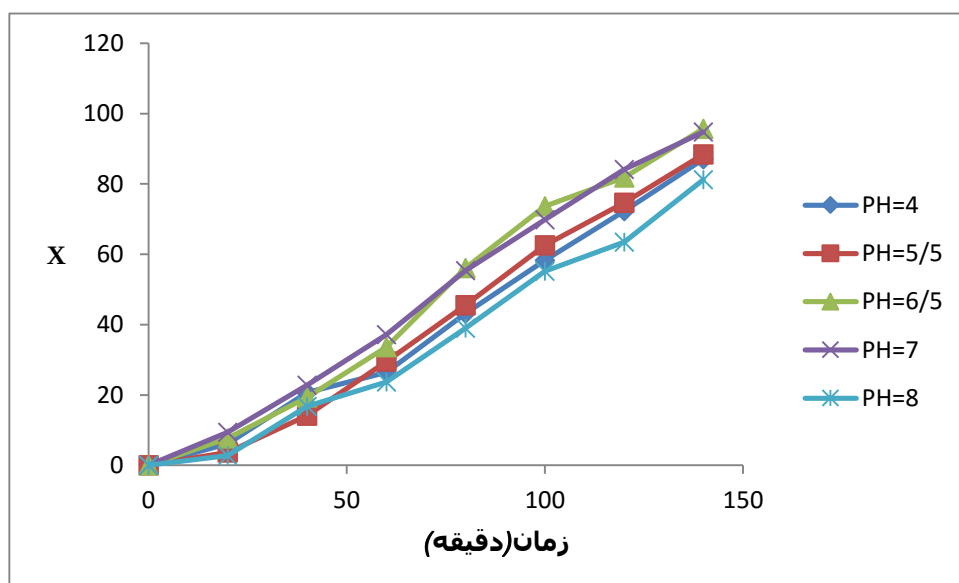
گیری شد و مقدار کسر تبدیل X محاسبه گردید. نتایج در جداول (۲-۴) و (۲-۵) و شکل‌های (۲-۹) و (۲-۱۰) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش pH تا ۶/۵، میزان رنگبری افزایش یافته و در pH= ۷ نیز میزان رنگبری تقریباً با pH= ۶/۵ یکسان بوده و بیشترین مقدار می‌باشد و در pH بالاتر از ۷ میزان رنگبری کاهش یافته است. همچنین میزان تخریب متیل اورانژ در pH= ۶/۵، ۱۴۰ دقیقه پس از روشن شدن لامپ بیش از pH های دیگر در این زمان می‌باشد. لذا pH= ۶/۵ بعنوان pH بهینه انتخاب شد. این پدیده را به این صورت می‌توان توجیه کرد که بار سطح ZnO/Au در pH های کمتر از ۹، مثبت است. لذا جذب سطحی آنیون‌های موجود در محیط بر روی ZnO/Au در pH های کمتر از ۹ بیشتر است. از طرف دیگر با توجه به اینکه pK_a متیل اورانژ برابر ۴ است [۵۷] لذا در pH های بالاتر از pK_a غلظت فرم آنیونی متیل اورانژ بیشتر از فرم کاتیونی است. لذا با افزایش pH تا pH= ۶/۵ جذب سطحی متیل اورانژ بر روی ZnO/Au افزایش می‌یابد. در pH های بیشتر از ۶/۵ کاهش در میزان رنگبری و تخریب مشاهده می‌شود زیرا در pH های بیشتر از ۶/۵، غلظت OH^- در محلول افزایش یافته و به علت وجود رقابت بین یون OH^- و آنیون MO برای جذب سطحی بر روی ZnO/Au، میزان جذب سطحی MO کاهش یافته و مقدار X کاهش می‌یابد [۵۶].

جدول (۲-۴): نتایج حاصل از اثر pH بر میزان رنگبری MO

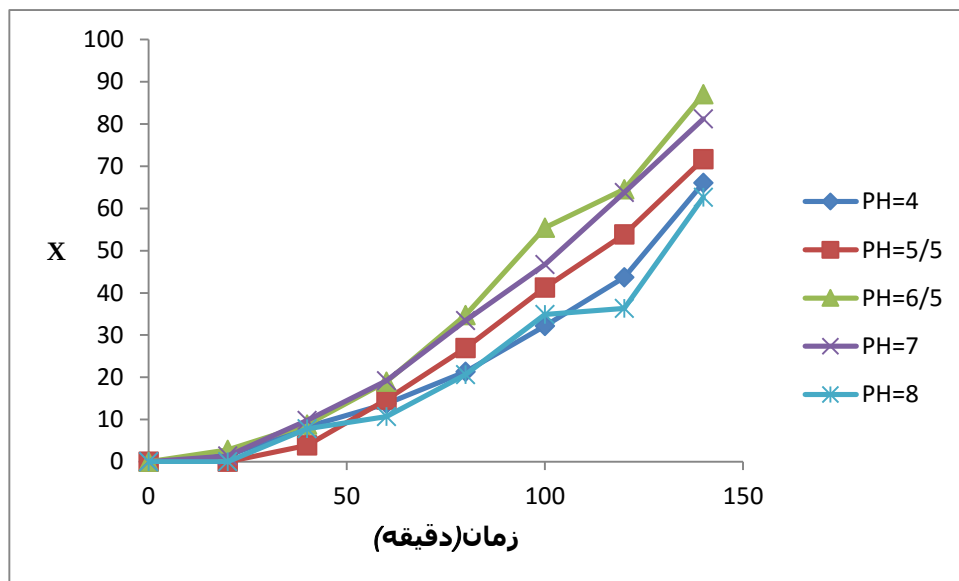
	X				
pH \ زمان (دقیقه)	۴	۵/۵	۶/۵	۷	۸
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۲/۲۴	۳/۸۲	۸/۰۸	۹/۹۲	۲/۹۰
۴۰	۱۶/۹۸	۱۴/۸۵	۲۰/۲۹	۲۳/۹۷	۱۷/۶۷
۶۰	۲۳/۵۵	۳۰/۹۸	۳۵/۳۳	۳۹	۲۴/۹۱
۸۰	۴۱/۱۵	۴۷/۸۳	۵۸/۸۸	۵۸/۱۵	۴۰/۹۸
۱۰۰	۵۷/۰۲	۶۵/۶۶	۷۷/۳۳	۷۳/۳۱	۵۷/۹۳
۱۲۰	۷۱/۷۶	۷۸/۳۹	۸۵/۹۸	۸۸/۳۳	۶۶/۶۲
۱۴۰	۸۷/۲۱	۹۲/۸۳	۱۰۰	۹۹/۴۹	۸۵/۳۰

جدول (۲-۵): نتایج حاصل از اثر pH بر میزان تخریب MO

pH \ زمان (دقیقه)	X				
	۴	۵/۵	۶/۵	۷	۸
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۱/۵۷	۲/۷۲	۳/۰۶	۱/۵۱	۰/۰۰
۴۰	۹/۰۵	۷/۴۷	۹/۵۶	۱۰/۶۴	۸/۵۳
۶۰	۱۴/۹۵	۱۶/۰۰	۲۰/۶۵	۲۰/۸۸	۱۱/۶۴
۸۰	۲۳/۲۲	۲۹/۳۴	۳۷/۸۷	۳۶/۴۶	۲۲/۵
۱۰۰	۳۵/۰۲	۴۴/۹۷	۶۰/۴۳	۵۰/۹	۳۸/۰۰
۱۲۰	۴۷/۶۱	۵۸/۷	۷۰/۳۷	۶۹/۵	۴۳/۷۱
۱۴۰	۷۲/۰۰	۷۸/۱۳	۹۵	۸۸/۴۹	۶۸/۲۷



شکل (۲-۹): اثر pH بر میزان رنگبری MO، شرایط: ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر.



شکل (۱۰-۲): اثر pH بر میزان تخریب MO. شرایط: ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر.

۲-۹-۳- بررسی مقدار فتوکاتالیست

اثر مقدار فتوکاتالیست بر روی راندمان تخریب و رنگبری در محدوده ۲۰-۵ میلی گرم از فتوکاتالیست بررسی شد. در این بررسی بصورت زیر عمل شد:

۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ با $pH = 6/5$ تهیه شد و به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل گردید و فتوکاتالیست در محدوده ۵/۰ تا ۲۰/۰ میلی گرم به آن افزوده شد. سپس مانند بخش (۱-۸-۲) جذب در زمانهای مختلف در طول موجهای ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازهگیری شد و مقدار X محاسبه گردید. نتایج در جداول (۶-۲) و (۷-۲) و شکل‌های (۱۱-۲) و (۱۲-۲) نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار کاتالیست تا ۱۰ میلی گرم میزان تخریب و رنگبری نیز افزایش می‌یابد و سپس با افزایش مقدار کاتالیست تا ۳۰ میلی گرم میزان تخریب و رنگبری کاهش می‌یابد. علت این امر آن است که با افزایش مقدار کاتالیست تا

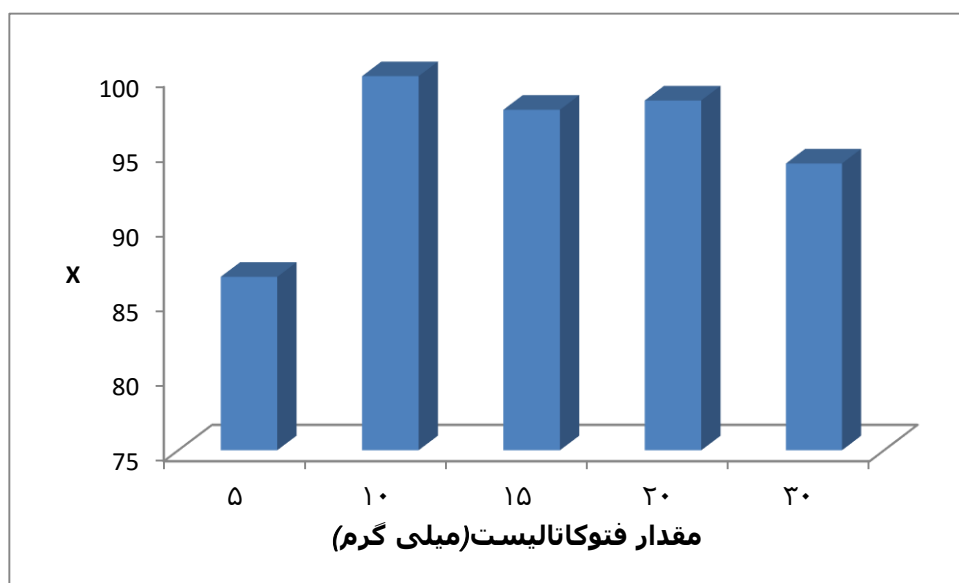
۱۰ میلی گرم تعداد سایتهای قابل دسترس برای جذب فتون افزایش یافته و در نتیجه میزان تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد. این امر باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی ZnO/Au می‌گردد. ولی با افزایش مقدار کاتالیست به بیش از ۱۰ میلی گرم فعالیت فتوکاتالیستی کاهش می‌یابد. زیرا اولاً با افزایش بیش از حد مقدار کاتالیست، محلول کدر شده و شدت نور UV رسیده به سطح فتوکاتالیست کاهش می‌یابد. با کاهش تعداد فتون‌های نور رسیده به فتوکاتالیست میزان تولید رادیکال‌های OH⁻ کم شده و به دنبال آن راندمان تخریب و رنگبری کاهش می‌یابد. ثانیاً در مقادیر بالایی از فتوکاتالیست، ذرات فتوکاتالیست تجمع یافته و سطح در دسترس برای جذب فتون کاهش می‌یابد [۵۶]. بنابراین بررسی‌های بعدی در حضور ۱۰ میلی گرم فتوکاتالیست انجام گرفت.

جدول (۲-۶): نتایج حاصل از اثر مقدار فتوکاتالیست بر میزان رنگبری MO

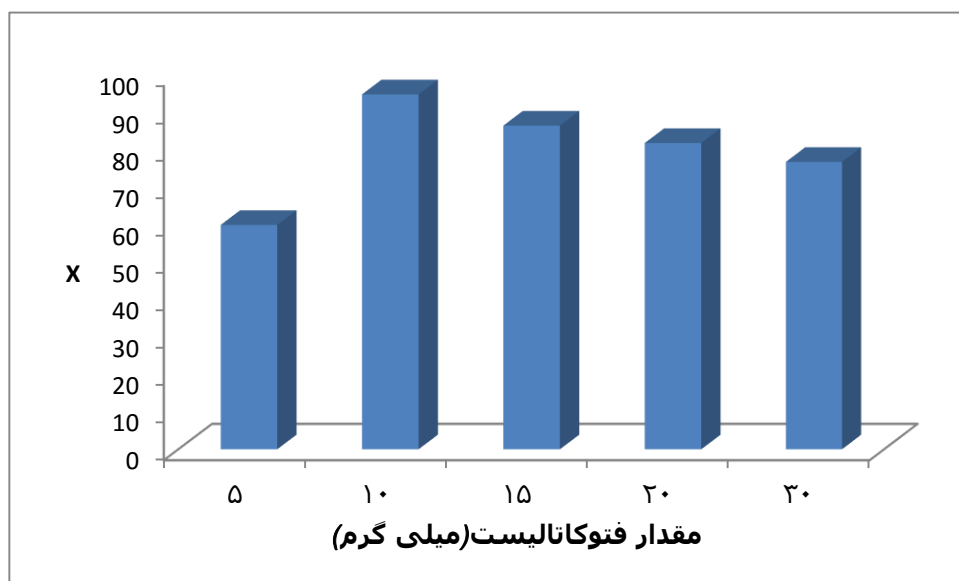
میلی گرم کاتالیست زمان (دقیقه)	X				
	۵	۱۰	۱۵	۲۰	۳۰
۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰
۲۰	۵/۳۶	۸/۷۵	۴/۸۷	۸/۰۱	۶/۲۳
۴۰	۱۴/۷	۲۴/۶	۱۸/۰۲	۱۸/۹۷	۱۵/۳۲
۶۰	۲۸/۲۷	۳۷/۷۴	۳۵/۸۹	۳۴/۷۱	۳۰/۳۲
۸۰	۴۳/۱۰	۶۱/۷۲	۵۵/۶۷	۶۱/۷۱	۴۸/۰۲
۱۰۰	۶۱/۷۵	۷۷/۹۵	۷۴/۵۸	۷۴/۲۱	۶۷/۳۵
۱۲۰	۷۷/۷۲	۸۹/۰۸	۸۶/۵۴	۸۶/۳۰	۸۳/۶۸
۱۴۰	۸۶/۶۲	۱۰۰	۹۷/۷۶	۹۸/۳۸	۹۴/۱۸

جدول (۷-۲): نتایج حاصل از اثر مقدار فتوکاتالیست بر میزان تخریب رنگ MO

X					
میلی گرم کاتالیست زمان (دقیقه)	۵	۱۰	۱۵	۲۰	۳۰
۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰
۲۰	۳/۱۸	۳/۶۰	۱/۶۳	۱/۵۷	۱/۴۳
۴۰	۹/۱۴	۱۱/۵۸	۶/۱۲	۱۰/۹۱	۱۰
۶۰	۱۲/۷۳	۲۰/۳۶	۱۸/۳۷	۲۱/۳۸	۱۷/۳
۸۰	۲۸/۲۴	۳۸/۷۳	۳۴/۷	۳۵/۳۵	۳۲/۴۳
۱۰۰	۳۷/۳۹	۵۶/۵۶	۵۲/۲۵	۴۶/۶۰	۴۱/۲۲
۱۲۰	۴۵/۷۵	۷۱/۳۲	۶۶/۹۵	۶۲/۵۰	۵۸/۱۲
۱۴۰	۶۰/۰۶	۹۴/۸۸	۸۶/۵۵	۸۱/۹۰	۷۶/۸۷



شکل (۱۱-۲): اثر مقدار گرم فتوکاتالیست در طول موج ۴۶۴ نانومتر بر روی درصد رنگبری MO. شرایط : ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ، pH= ۶/۵، در زمان ۱۴۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV.



شکل (۲-۱۲): اثر مقدار گرم فتوکاتالیست بر روی درصد تخریب MO. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ در $pH=6/5$ ، در زمان ۱۴۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV

۲-۹-۴- بررسی غلظت متیل اورانژ

اثر غلظت اولیه متیل اورانژ بر راندمان تخریب و رنگبری در محدوده ۵/۰-۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر آن بررسی شد. در این بررسی به این صورت عمل شد که ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ در محدوده ۵ تا ۲۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ با $pH=6/5$ تهیه شد و به یک بشر ۲۵۰/۰ میلی لیتری منتقل گردید و مقدار ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست به آن افزوده شد. این محلول برای انجام فرآیند جذب سطحی، به مدت ۲۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی و در تاریکی قرار گرفت. پس از اطمینان از اتمام جذب سطحی ۲/۰ میلی لیتر از محلول به داخل یک لوله آزمایش منتقل شده و به منظور جداسازی ذرات فتوکاتالیست، به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول به سل دستگاه اسپکتروفتومتر سرریز شد و پس از اندازه گیری جذب محلول در طول موجهای ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر، محلول به مخلوط اصلی بر گردانده شد. سپس مخلوط واکنش در داخل

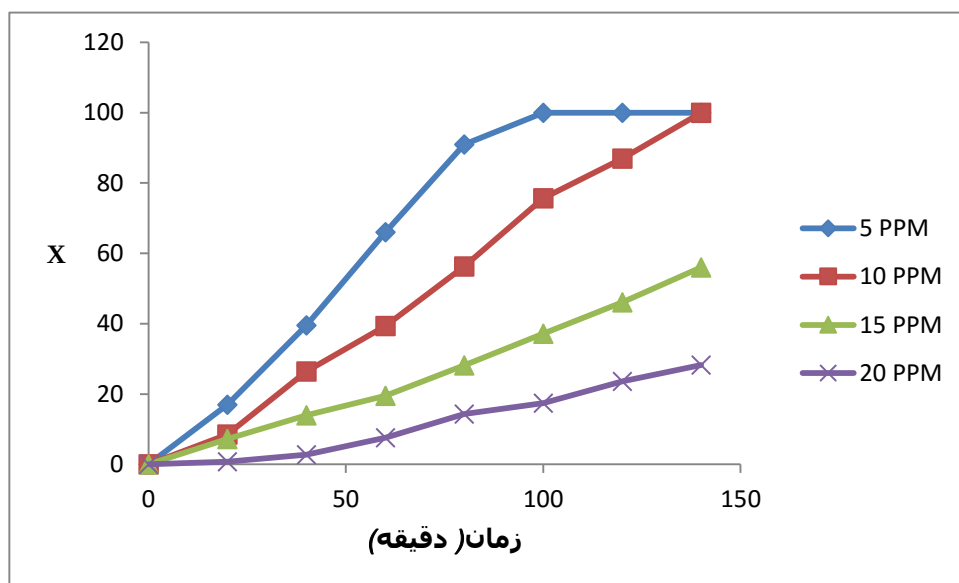
فتورآکتور قرار داده شد و لامپ UV روشن گردید. در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه ای پس از روشن شدن لامپ UV و شروع واکنش فتوشیمیایی حجم های ۲/۰ میلی لیتری از مخلوط واکنش به داخل لوله سانتریفیوژ منتقل شده و مطابق قبل پس از جداسازی فتوکاتالیست، جذب محلول در طول موجهای ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازه گیری شد و مقدار کسر تبدیل X محاسبه گردید. نتایج در جداول (۲-۸) و (۲-۹) و در شکل های (۲-۱۳) و (۲-۱۴) نشان داده شده است. این نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت اولیه رنگ، میزان تخریب و رنگ زدایی کاهش می یابد. زیرا اولاً با افزایش غلظت اولیه، مقدار رنگ جذب شده روی سطح کاتالیست افزایش یافته که باعث کاهش سطح فعال کاتالیست برای دریافت فتون می شود. بنابراین فعالیت فتوکاتالیستی برای تولید رادیکال هیدروکسیل کم می شود. ثانیاً با افزایش غلظت رنگ، میزان فتون های جذب شده به وسیله مولکول های رنگ افزایش می یابد که این امر باعث کاهش تعداد فتون های برخوردی به فتوکاتالیست شده و در نتیجه میزان تخریب و رنگبری کاهش می یابد [۵۸]. بنابراین برای افزایش میزان رنگبری و تخریب در نمونه های حاوی مقادیر بالایی از ماده رنگی می توان محلول را رقیق تر نمود. در هر حال، در بررسی های بعدی غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر از رنگ، مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۸-۲): نتایج حاصل از اثر غلظت‌های اولیه رنگ بر میزان رنگبری MO

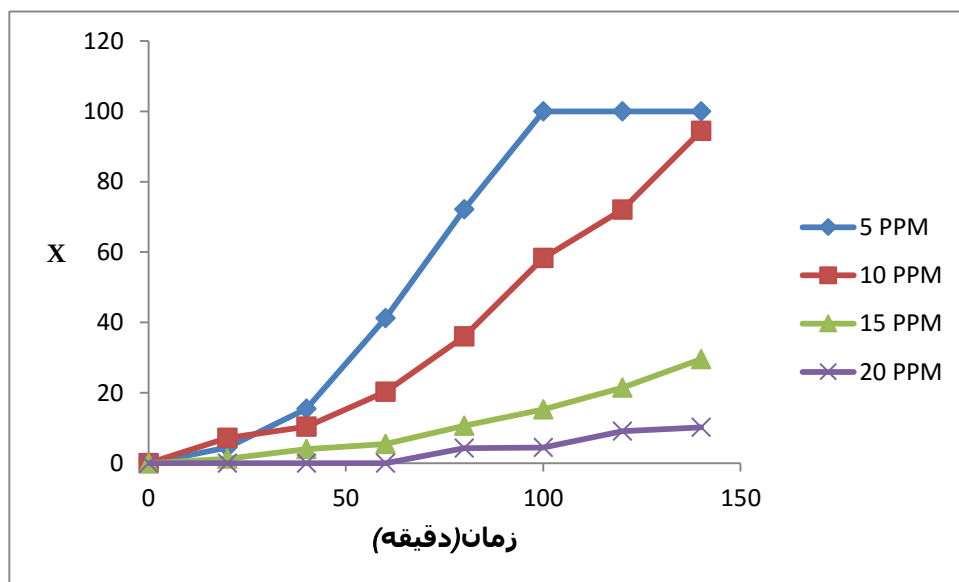
	X			
غلظت رنگ (mg/l) زمان (دقیقه)	۵	۱۰	۱۵	۲۰
۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰
۲۰	۱۶/۹۷	۸/۵۲	۷/۲۴	۰/۷۶
۴۰	۳۹/۵۱	۲۶/۴	۱۳/۹۶	۲/۷۵
۶۰	۶۶/۰۲	۳۹/۳۸	۱۹/۵۳	۷/۵۷
۸۰	۹۰/۹۴	۵۶/۲۵	۲۸/۱۲	۱۴/۳۱
۱۰۰	۱۰۰	۷۵/۶۷	۳۷/۲۱	۱۷/۴۱
۱۲۰	۱۰۰	۸۶/۹۴	۴۶/۰۴	۲۳/۶
۱۴۰	۱۰۰	۱۰۰	۵۶/۰۴	۲۸/۲۱

جدول (۹-۲): نتایج حاصل از اثر غلظت‌های اولیه رنگ بر میزان تخریب MO

	X			
غلظت رنگ (mg/l) زمان (دقیقه)	۵	۱۰	۱۵	۲۰
۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰
۲۰	۴/۴۲	۷/۱۶	۱/۲۳	۰/۰
۴۰	۱۵/۴۷	۱۰/۳۴	۳/۹۴	۰/۰
۶۰	۴۱/۲۴	۲۰/۲۸	۵/۴۳	۰/۰
۸۰	۷۲/۱۸	۳۵/۹۹	۱۰/۶۰	۴/۲۴
۱۰۰	۱۰۰	۵۸/۳۳	۱۵/۲۹	۴/۴۲
۱۲۰	۱۰۰	۷۲/۰۹	۲۱/۴۵	۹/۰۵
۱۴۰	۱۰۰	۹۴/۴۵	۲۹/۵۹	۱۰/۲۰



شکل (۲-۱۳): اثر غلظت اولیه رنگ بر میزان رنگبری MO. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت‌های مختلف در pH= ۶/۵ و ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست.



شکل (۲-۱۴): اثر غلظت اولیه رنگ بر میزان تخریب MO. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت‌های مختلف در pH= ۶/۵ و ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست.

۲-۹-۵- بررسی اثر هم زدن محلول

تمام بررسی‌های قبلی تا این مرحله در شرایط هم‌زدن محلول انجام شد. به عبارت دیگر هم در مرحله به تعادل رسیدن جذب سطحی و هم در مرحله رنگبری و تخریب متیل‌اورانژ محلول با استفاده از همزن مغناطیسی (با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه) به هم‌زده می‌شد. به منظور بررسی اثر هم زدن محلول در طی واکنش فتوشیمیایی به این صورت عمل شد که ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل‌اورانژ با $\text{pH} = 6/5$ تهیه شد و به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل گردید و سپس ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست به آن افزوده شد. مشابه قبل این مخلوط برای انجام فرآیند جذب سطحی، به مدت ۲۰ دقیقه در تاریکی قرار گرفت با این تفاوت که این بار مخلوط بر روی هم زن مغناطیسی قرار نگرفت. پس از اطمینان از اتمام جذب سطحی ۲/۰ میلی لیتر از محلول به داخل یک لوله آزمایش منتقل شده و به منظور جداسازی ذرات فتوکاتالیست، به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول به درون سل دستگاه اسپکتروفتومتر سرریز شد. جذب محلول در طول موجهای ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازه‌گیری گردید و محلول و کاتالیست ته نشین شده به بشر حاوی مخلوط اصلی بر گردانده شد. سپس مخلوط واکنش در داخل فتورآکتور قرار داده شد و لامپ UV روشن گردید. در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه‌ای پس از روشن شدن لامپ UV و شروع واکنش فتوشیمیایی حجم‌های ۲/۰ میلی لیتری از مخلوط واکنش به داخل لوله سانتریفیوژ منتقل شده و مطابق قبل پس از جداسازی فتوکاتالیست، جذب محلول در طول موجهای ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازه‌گیری شد و مقدار کسر تبدیل X محاسبه گردید. یکبار دیگر این اندازه‌گیری انجام شد در حالیکه محلول با استفاده از یک همزن مغناطیسی با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد. نتایج حاصل در جدول (۲-۱۰) و (۲-۱۱) و شکل‌های (۲-۱۵) و (۲-۱۶) نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که در اثر هم‌زدن محلول میزان تخریب و رنگبری به مقدار قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند. زیرا اولاً در اثر هم‌زدن محلول، میزان اکسیژن وارد شده به محلول افزایش می‌یابد و در نتیجه

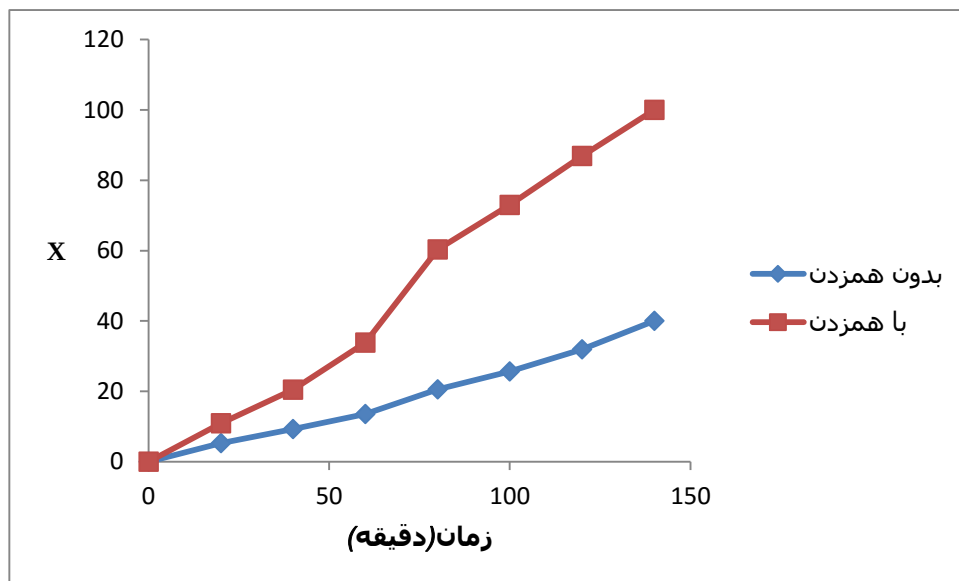
غلظت اکسیژن حل شده در محلول زیاد می‌شود. اکسیژن نقش اساسی در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل با به دام انداختن الکترون حاصل از ZnO دارد. لذا با افزایش غلظت اکسیژن محلول میزان تخریب و رنگبری افزایش می‌یابد. ثانیاً در اثر همزدن محلول تعداد برخوردها افزایش و در نتیجه میزان تخریب و رنگبری نیز افزایش می‌یابد.

جدول (۲-۱۰): نتایج حاصل از اثر هم زدن محلول رنگ بر میزان رنگبری MO

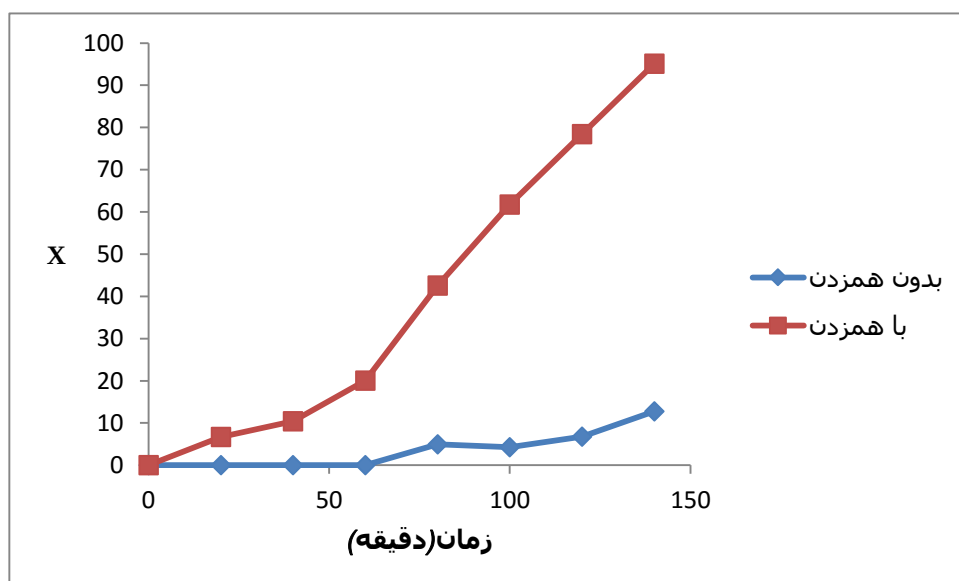
زمان (دقیقه)	X	
	بدون همزدن	با هم زدن
۰	۰/۰	۰/۰
۲۰	۵/۲۳	۱۰/۹۵
۴۰	۹/۲۶	۲۰/۴۴
۶۰	۱۳/۵۶	۳۳/۸۸
۸۰	۲۰/۵۴	۶۰/۳۱
۱۰۰	۲۵/۶۴	۷۲/۹۴
۱۲۰	۳۱/۹۵	۸۶/۸۹
۱۴۰	۴۰/۰۰	۱۰۰

جدول (۲-۱۱): نتایج حاصل از اثر هم زدن محلول رنگ بر میزان تخریب MO

زمان (دقیقه)	X	
	بدون همزدن	با هم زدن
۰	۰/۰	۰/۰
۲۰	۰/۰	۶/۶۸
۴۰	۰/۰	۱۰/۴۲
۶۰	۰/۰	۲۰/۰۲
۸۰	۴/۹۶	۴۲/۵۴
۱۰۰	۴/۲۵	۶۱/۷۳
۱۲۰	۶/۷۴	۷۸/۴۲
۱۴۰	۱۲/۷۶	۹۵/۱۰



شکل (۲-۱۵): اثر هم زدن بر میزان رنگبری MO. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ در pH= ۶/۵ و ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست .



شکل (۲-۱۶): اثر هم زدن بر میزان تخریب MO. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ در pH= ۶/۵ و ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست .

۹-۶-۲- بررسی اثر اکسیژن محلول

به منظور تاثیر اثر اکسیژن محلول بر راندمان تخریب و رنگبری مطالعات در جو نیتروژن و جو اتمسفر انجام گرفت. در این مطالعات به این صورت عمل شد که ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر و pH برابر با ۶/۵ تهیه شد و به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل گردید و سپس مقدار ۱۰/۰ میلی گرم از فتوکاتالیست به آن افزوده شد. سپس قبل از روشن کردن لامپ برای اطمینان از خروج گاز اکسیژن به مدت ۳ دقیقه گاز نیتروژن از داخل محلول عبور داده شد و سپس مانند بخش (۲-۸-۱) عمل شد با این تفاوت که به منظور خارج شدن اکسیژن محلول در مخلوط واکنش، به داخل مخلوط واکنش گاز نیتروژن وارد گردید و دمیده شدن گاز نیتروژن تا پایان واکنش فتوشیمیایی ادامه یافت. بار دیگر همین اندازه گیری در جو اتمسفر انجام گرفت. نتایج حاصل در جدول (۲-۱۲) و (۲-۱۳) و شکل های (۲-۱۷) و (۲-۱۸) نشان داده شده است. این نتایج نشان می-دهد که راندمان تخریب و رنگبری آلاینده در حضور اکسیژن محلول در مخلوط بسیار زیادتر از میزان تخریب و رنگبری بدون حضور اکسیژن محلول است. همانطور که قبلا اشاره شد علت این امر آن است که اکسیژن با به دام انداختن الکترون های نوار هدایت فتوکاتالیست نیمه هادی بر طبق واکنش های (۲-۴)، (۲-۵) و (۲-۶) رادیکال ها و اکسنده هایی مانند $HO_2^{\bullet}$ ، H_2O_2 و $O_2^{\bullet-}$ را تولید می کند که وجود این رادیکال ها و اکسنده ها راندمان تخریب و رنگبری را بالا می برد [۵۸].

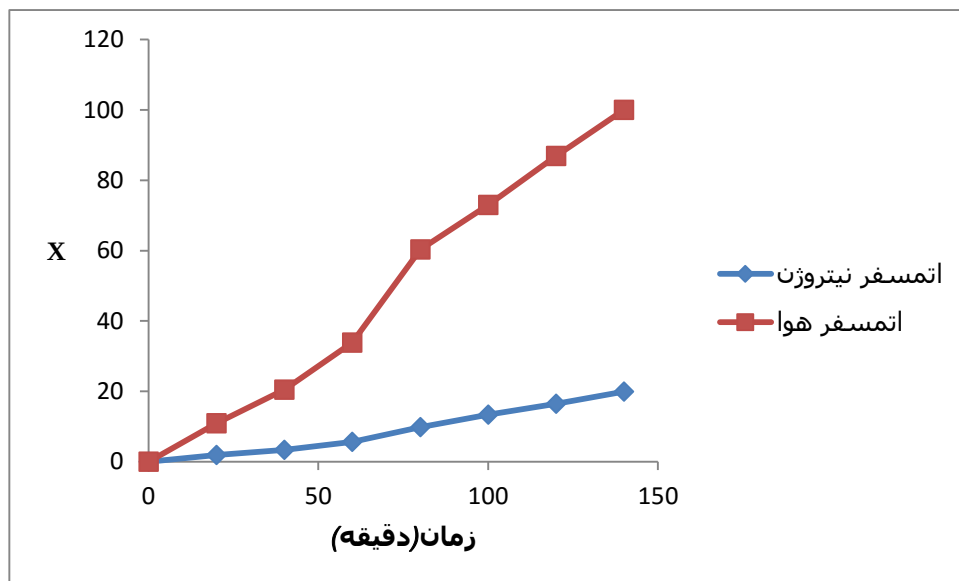


جدول (۲-۱۲): نتایج حاصل از اثر حضور گاز اکسیژن در محلول بر میزان رنگبری MO

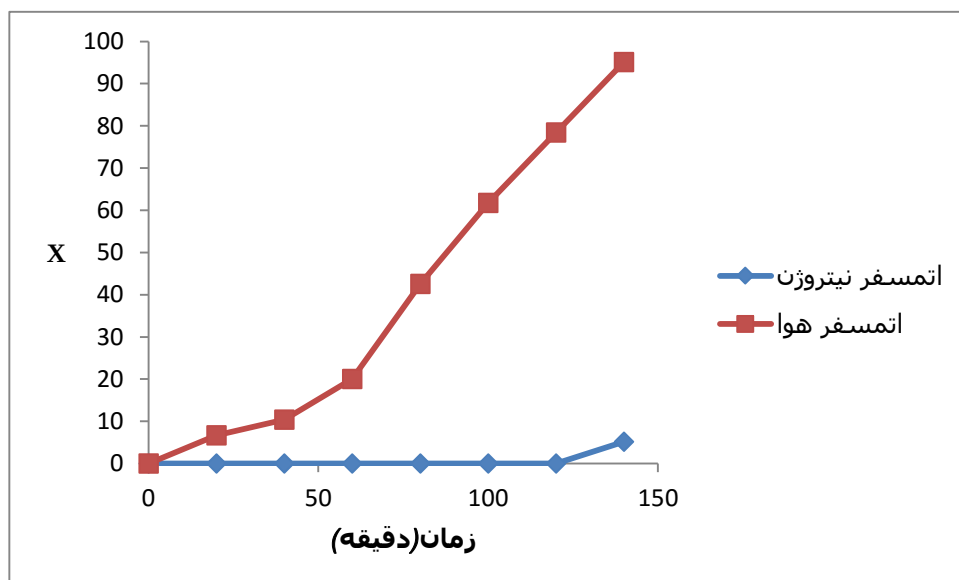
زمان (دقیقه)	X	
	اتمسفِر هِوا	اتمسفِر نیتروژن
۰	۰/۰	۰/۰
۲۰	۱۰/۹۵	۱/۸۸
۴۰	۲۰/۴۴	۳/۳۴
۶۰	۳۳/۸۸	۵/۶۳
۸۰	۶۰/۳۱	۹/۸۱
۱۰۰	۷۲/۹۴	۱۳/۴۱
۱۲۰	۸۶/۸۹	۱۶/۴۹
۱۴۰	۱۰۰	۱۹/۹۴

جدول (۲-۱۳): نتایج حاصل از اثر حضور گاز اکسیژن در محلول بر میزان تخریب MO

زمان (دقیقه)	X	
	اتمسفِر هِوا	اتمسفِر نیتروژن
۰	۰/۰	۰/۰
۲۰	۶/۶۸	۰/۰
۴۰	۱۰/۴۲	۰/۰
۶۰	۲۰/۰۲	۰/۰
۸۰	۴۲/۵۴	۰/۰
۱۰۰	۶۱/۷۳	۰/۰
۱۲۰	۷۸/۴۲	۰/۰
۱۴۰	۹۵/۱۰	۵/۱۵



(۱۷-۲): اثر گاز اکسیژن محلول بر میزان رنگبری MO. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ در pH= ۶/۵ و ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست.



شکل (۱۸-۲): اثر گاز اکسیژن محلول بر میزان تخریب MO. شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۱۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ در pH= ۶/۵ و ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست.

۲-۱۰- شرایط بهینه

با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر راندمان تخریب، شرایط بهینه زیر انتخاب شد.

- pH محلول رنگ متیل اورانژ ۶/۵
- مقدار فتوکاتالیست ۱۰/۰ میلی گرم
- غلظت رنگ متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر
- همزدن محلول در اتمسفر هوای معمولی

۲-۱۱- مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی سایر مورفولوژی های ZnO/Au

برای بررسی اثر مورفولوژی نانو ساختارهای ZnO/Au بر روی فعالیت فتوکاتالیستی، علاوه بر نانو ساختار چندمیله ای، سه نانو ساختار دیگر شامل: گل، ستاره و دوکی شکل سنتز شد و در شرایط بهینه ای که برای ساختار چند میله ای بدست آمد، خاصیت فتوکاتالیستی تک تک ساختارها مورد بررسی قرار گرفت. روش کار در این بررسی به صورت زیر می باشد:

چهار نمونه ۱۰۰/۰ میلی لیتری حاوی ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر از متیل اورانژ با $\text{pH}=6/5$ تهیه گردید. هر نمونه بصورت جداگانه به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل شد. سپس مقدار ۱۰/۰ میلی گرم از فتوکاتالیست های ZnO/Au شامل نانو ساختارهای چند میله ای، گل، ستاره و دوکی شکل به دقت توسط ترازو توزین و به هر بشر به طور جداگانه افزوده شد. سپس مشابه بخش (۲-۸-۱) عمل گردید و کسر تبدیل برای این ساختارها محاسبه گردید نتایج در جداول (۲-۱۵) و (۲-۱۶) آورده شده است. شکل های (۲-۱۹) و (۲-۲۰) نتایج این بررسی را به صورت نمودار نشان می دهد.

نتایج نشان می دهد که فعالیت فتوکاتالیستی مورفولوژی های مختلف به صورت زیر است:

فعالیت فتوکاتالیستی: دوکی > ستاره > گل > چند میله ای.

با توجه به اینکه اندازه ذرات کریستالی ZnO در مورفولوژی های مختلف تقریباً با هم یکسان می باشد (جدول (۲-۳)) و از طرف دیگر درصد طلا در تمام مورفولوژی ها تقریباً یکسان است (شکل (۲-۴))، لذا اختلاف مشاهده شده در فعالیت فتوکاتالیستی، به علت تفاوت در مورفولوژی ساختارهای ZnO/Au می باشد. با بررسی های دقیق تصاویر SEM ساختارهای ZnO/Au (شکل (۲-۲)) مشاهده می شود که تعداد بازوها و اندازه بازوها در مورفولوژی های مختلف با یکدیگر متفاوت است. این جزئیات در جدول (۲-۱۴) خلاصه شده اند و تطابق خوبی با مقادیر گزارش شده در مرجع [۵۳] دارند.

جدول (۲-۱۴) مشخصات ابعاد ساختمانی نانو ساختارهای سنتز شده

مورفولوژی	اندازه یک واحد از ساختار (μm)	تعداد تقریبی بازوها	طول تقریبی هر بازو (nm)	متوسط ضخامت تقریبی هر بازو (nm)
چند میله ای	$\sim 1 \mu\text{m}$	۲۰-۳۰	۵۰۰	۷۰
گل	$\sim 1 \mu\text{m}$	۱۰-۲۵	۳۰۰	۴۰۰
ستاره	$\sim 1 \mu\text{m}$	۵-۷	۴۰۰	۴۰۰
دوکی	$\sim 1 \mu\text{m}$	-	-	-

با توجه به اینکه سایز کلی هر واحد از مورفولوژی های مختلف تقریباً با هم یکسان بوده و برابر با یک میکرومتر است، لذا به نظر می رسد که هر چه تعداد بازوها بیشتر شده و ضخامت آنها کمتر

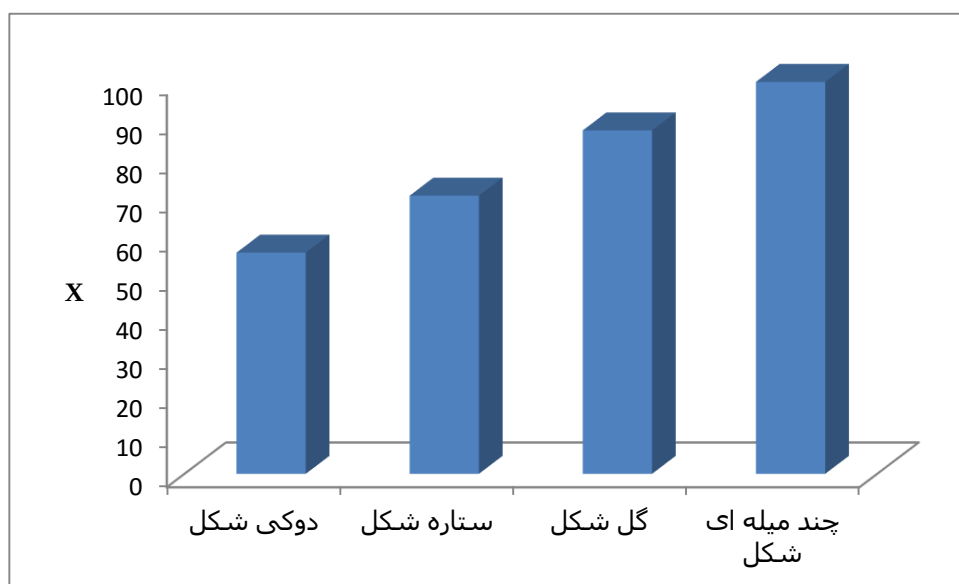
شود، سطح در دسترس افزایش می‌یابد. بنابراین با توجه به داده های جدول (۲-۱۴) می توان گفت که سطح در دسترس برای مورفولوژی چند میله ای بیشتر از گل و گل بیشتر از ستاره است. از طرف دیگر هر چه سطح در دسترس بیشتر باشد، به واسطه برخورد بیشتر فتون ها، فعالیت ساختار برای تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد [۵۹]. بعلاوه هر چه سطح تماس فتوکاتالیست با اکسیژن محلول بیشتر باشد به علت خاصیت به دام اندازی الکترون توسط اکسیژن فعالیت فتوکاتالیستی نیز افزایش می یابد [۴۵]. بنابراین فعالیت بیشتر ساختار چند میله‌ای نسبت به بقیه ساختارها را می‌توان به سطح در دسترس بالاتر آن و تماس بیشتر اکسیژن محلول روی سطح این نانو ساختار نسبت داد. در هر حال، دانستن علت دقیق تغییر در فعالیت فتوکاتالیستی با تغییر در مورفولوژی ZnO/Au نیاز به بررسی بیشتری نظیر بررسی طیف uv-visible و طیف فتولومینسانس مورفولوژی های مختلف دارد که به کمک آنها می توان در مورد انرژی فعالسازی فتوکاتالیست و رابطه آن با مورفولوژی نیز بحث نمود [۴۵].

جدول (۲-۱۵): نتایج حاصل از نانوساختارهای مختلف بر میزان رنگبری MO

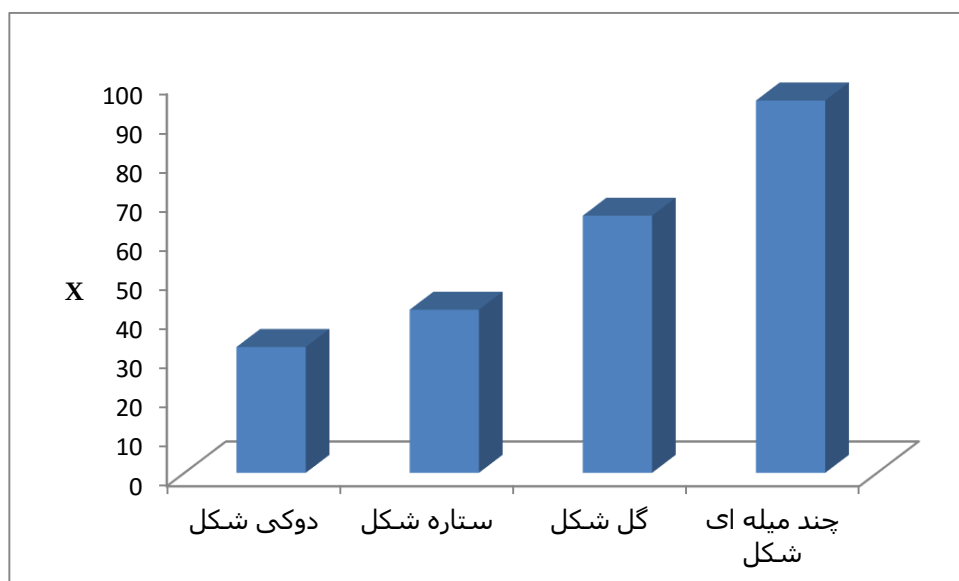
مورفولوژی زمان (دقیقه)	X			
	دوکی	ستاره	گل	چند میله
۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰
۲۰	۶/۳۶	۶/۷۷	۷/۴۵	۸/۰۸
۴۰	۱۲/۴۵	۱۲/۵۶	۱۷/۶۴	۲۰/۲۹
۶۰	۱۶/۷۸	۱۹/۱	۲۷/۸۲	۳۵/۳۳
۸۰	۲۵/۷۶	۳۴/۷۱	۴۵/۶۱	۵۸/۸۸
۱۰۰	۳۶/۶۴	۵۰/۵۳	۶۰/۱۰	۷۷/۳۳
۱۲۰	۴۵/۱۴	۶۰/۴۱	۷۳/۷۳	۸۵/۹۸
۱۴۰	۵۶/۴۶	۷۰/۹۹	۸۷/۶۴	۱۰۰

جدول (۲-۱۶): نتایج حاصل از نانو ساختارهای مختلف بر میزان تخریب MO

مورفولوژی زمان (دقیقه)	X			
	دوکی	ستاره	گل	چند میله
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۰/۰۰	۰/۳۹	۱/۵۹	۳/۰۶
۴۰	۲/۷۵	۳/۵	۴/۳۷	۹/۵۶
۶۰	۵/۴۸	۷/۴۱	۱۱/۰۳	۲۰/۶۵
۸۰	۹/۰۱	۱۳/۲۳	۲۲/۲۸	۳۷/۸۷
۱۰۰	۱۶/۰۸	۱۹/۸۵	۳۵/۰۱	۶۰/۴۳
۱۲۰	۲۳/۹۱	۳۱/۵۳	۵۰/۵۲	۷۰/۳۷
۱۴۰	۳۲/۱۵	۴۱/۶۵	۶۵/۶۴	۹۵



شکل (۲-۱۹): مقایسه فعالیت چهار فتوکاتالیست با مورفولوژی‌های مختلف بر میزان رنگبری، شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ با pH=۶/۵، ۱۰/۰ میلی گرم از هر فتوکاتالیست، زمان ۱۴۰ دقیقه پس از شروع واکنش.



شکل (۲-۲۰): مقایسه فعالیت چهار فتوکاتالیست با مورفولوژی‌های مختلف بر میزان تخریب، شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل‌اورانژ با $\text{pH}=6/5$ ، ۱۰/۰ میلی گرم از هر فتوکاتالیست، زمان ۱۴۰ دقیقه پس از شروع واکنش.

۱۲-۲- بررسی اثر نانو ذرات طلا بر روی خاصیت فتوکاتالیستی ZnO

با توجه به این که تمام بررسی‌ها تا این مرحله با استفاده از نانو فتوکاتالیست ZnO/Au با ساختار چند میله‌ای بوده به همین منظور تاثیر حضور فلز نجیب طلا در جهت افزایش خاصیت فتوکاتالیزوری اکسید روی مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار پودر اکسید روی بدون حضور طلا با همان ساختار چند میله‌ای ساخته شد و فعالیت کاتالیزوری آن در تخریب فتوکاتالیستی متیل اورانژ مورد بررسی قرار گرفت. روش کار همانند بخش (۲-۸-۱) می‌باشد با این تفاوت که در یک مرحله از فتوکاتالیست ZnO/Au و در مرحله دیگر از فتوکاتالیست ZnO استفاده شد. نتایج در جداول (۲-۱۷) و (۲-۱۸) آورده شده است. نتایج حاصله نشان دهنده افزایش خاصیت فتوکاتالیستی اکسید روی در حضور طلا می‌باشد. علت این پدیده این است که فلز با ایجاد دام برای گیر انداختن الکترون در حین برگشت از

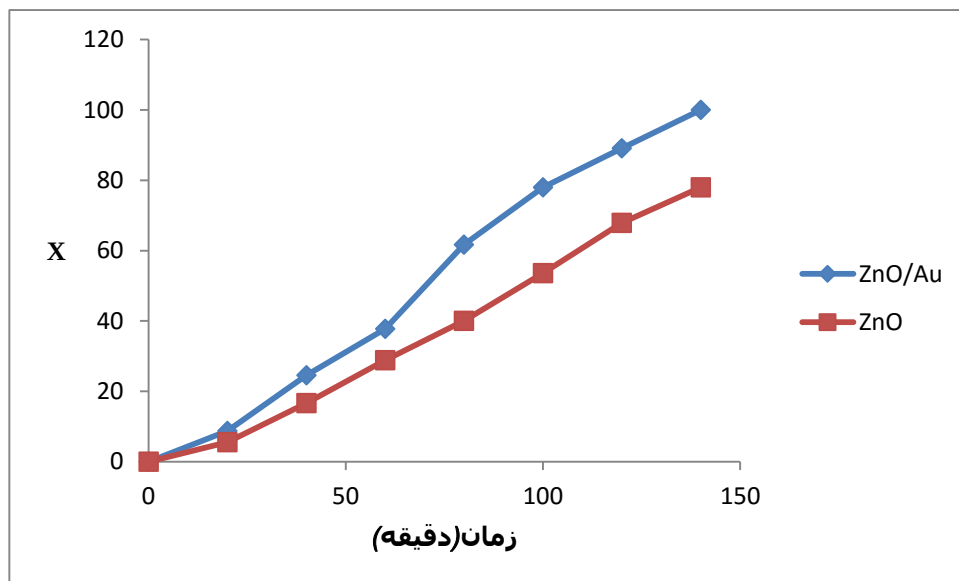
نوار هدایت به نوار ظرفیت اکسید روی، مانع از ترکیب مجدد الکترون - حفره شده و در نتیجه الکترون را وارد مسیر واکنش جهت ایجاد رادیکال هیدروکسیل می‌کند و در نهایت باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود [۵۰ و ۶۰]. نتایج حاصل از حضور طلا در شکل‌های (۲-۲۱) و (۲-۲۲) بصورت نمودار نشان داده شده است.

جدول (۲-۱۷): نتایج حاصل از اثر حضور طلا روی سطح اکسید روی بر میزان رنگبری MO

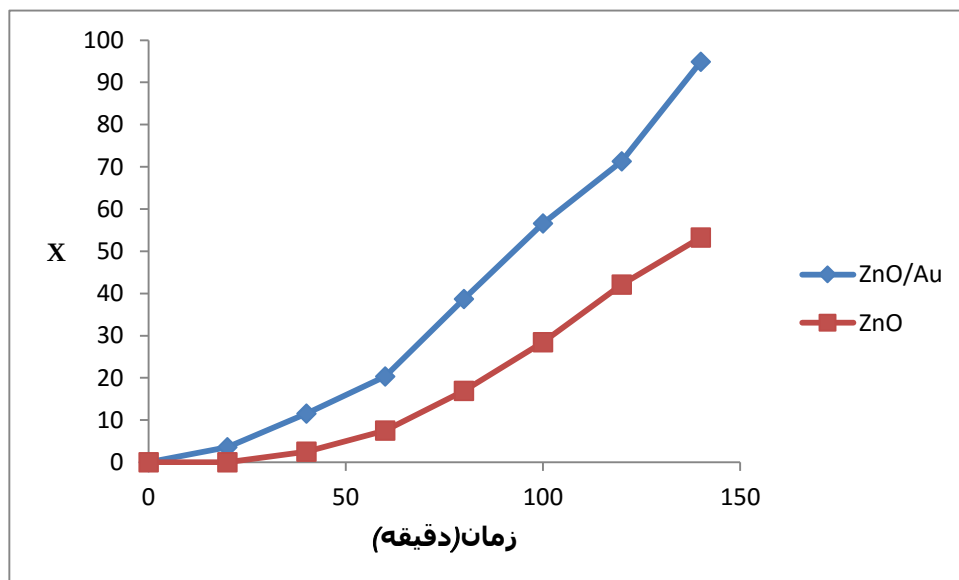
زمان (دقیقه)	X	
	ZnO	ZnO/Au
۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۵/۵۸	۸/۷۵
۴۰	۱۶/۶۲	۲۴/۶
۶۰	۲۸/۸	۳۷/۷۴
۸۰	۴۰	۶۱/۷۲
۱۰۰	۵۳/۶۴	۷۷/۹۵
۱۲۰	۶۷/۹	۸۹/۰۸
۱۴۰	۷۸	۱۰۰

جدول (۲-۱۸): نتایج حاصل از اثر حضور طلا روی سطح اکسید روی بر میزان تخریب MO

زمان (دقیقه)	X	
	ZnO	ZnO/Au
۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۰/۰۰	۳/۶۰
۴۰	۲/۵۲	۱۱/۵۸
۶۰	۷/۵۵	۲۰/۳۶
۸۰	۱۶/۹۱	۳۸/۷۳
۱۰۰	۲۸/۴۲	۵۶/۵۶
۱۲۰	۴۲/۰۹	۷۱/۳۲
۱۴۰	۵۳/۲۴	۹۴/۸۸



شکل (۲-۲۱): اثر طلا بر میزان رنگبری MO. شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم از هر فتوکاتالیست در شرایط بهینه.



شکل (۲-۲۲): اثر طلا بر میزان تخریب MO. شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم از هر فتوکاتالیست در شرایط بهینه.

۲-۱۳- بررسی اثر مزاحمت‌ها

یکی از مهمترین مراحل در توسعه یک روش تجزیه‌ای بررسی مزاحمت‌های احتمالی گونه‌های مختلف در اندازه‌گیری گونه مورد نظر به منظور استفاده از آن روش در تجزیه نمونه‌های حقیقی است. از آنجایی که یون‌های محلول در پساب‌ها می‌توانند با مولکول‌های رنگ برای اشغال مکان‌های فعال روی سطح کاتالیست رقابت کنند، بنابراین می‌توانند فتوکاتالیست را غیر فعال و سرعت تخریب رنگ هدف را کم کنند. دلیل اصلی کاهش سرعت تخریب را می‌توان فعالیت زیاد و گزینش ناپذیری رادیکال $\text{OH}^\bullet$ دانست که با ترکیبات غیر هدف نیز واکنش می‌دهد. بنابراین برای اینکه میزان و چگونگی حضور این یونها بر روی سرعت تخریب و رنگبری متیل اورانژ در حضور فتوکاتالیست نشان داده شود به روش زیر عمل شد:

ابتدا تخریب و رنگبری متیل اورانژ در حضور فتوکاتالیست و در غیاب هر گونه یون دیگر در شرایط بهینه برای ۴ بار تکراری اندازه‌گیری و میانگین و انحراف استاندارد (s) راندمان تخریب و رنگبری محاسبه گردید. سپس میزان درصد تخریب و رنگبری متیل اورانژ در حضور فتوکاتالیست و غلظت ۱۰۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر یون مزاحم اندازه‌گیری گردید. اگر در حضور یون مزاحم درصد تخریب یا رنگبری کمتر از $\pm 3S$ درصد تغییر می‌کرد، گونه مزاحم در نظر گرفته نمی‌شد. در غیر این صورت مزاحم محسوب می‌شد و غلظت آن کاهش داده می‌شد تا اثر مزاحمت از بین برود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۱۹) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که اکثر یونهای موجود در آب حتی در غلظتهای زیاد مزاحمتی در تخریب و رنگبری متیل اورانژ بوسیله کاتالیست ندارند.

جدول (۲-۱۹): نتایج حاصل از بررسی اثر مزاحمت یونهای متداول

غلظت مجاز گونه مزاحم برای رنگبری (میلی گرم بر لیتر)	غلظت مجاز گونه مزاحم برای تخریب (میلی گرم بر لیتر)	نوع گونه مورد بررسی
۱۰۰۰	۱۰۰۰	SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^-
۲۰۰	۲۰۰	Cl^-
۵۰۰	۱۰۰	HPO_4^{2-}
۱۰۰	۴۰	Mg^{+2}

در غلظت های بالای یون Cl^- راندمان تخریب کاهش می یابد. طبق واکنش های (۲-۷)، (۲-۸)، (۲-۹) و (۲-۱۰) یون کلر در واکنش با رادیکال هیدروکسیل، رادیکال کلر تولید می کند ولی از آنجا که پتانسیل اکسایش این رادیکال در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل بسیار پایین تر است در نتیجه سرعت تخریب کمتر می شود [۵۸].



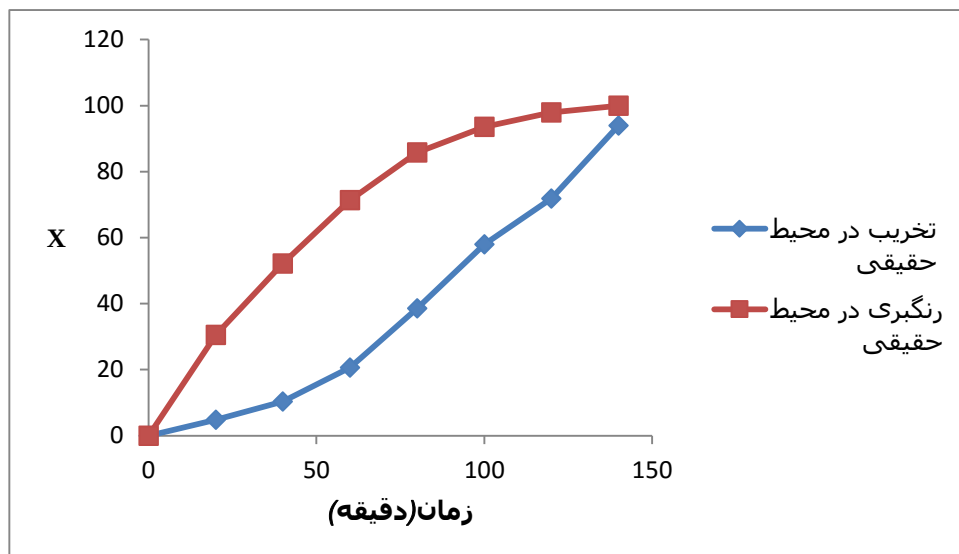
همچنین یون Mg^{2+} با جذب بر روی رنگ متیل اورانژ، مانع از قرار گرفتن رنگ بر سطح کاتالیست می شود بنابراین در حضور این یون راندمان تخریب کاهش می یابد.

۲-۱۴- بررسی کارایی فتوکاتالیست در آب شهر

در آزمایشات قبل محدوده مزاحمت یونهای متداول با افزودن این یونها به محیط آزمایش تعیین شد اما نکته قابل توجه این است که در محیط های حقیقی مثل آب شهر، تمامی یونها با هم حضور دارند، بنابراین لازم است که کارایی فتوکاتالیست ارائه شده در رنگبری و تخریب متیل اورانژ در یک محیط حقیقی بررسی شود. به این منظور میزان تخریب و رنگبری متیل اورانژ در ۱۰۰/۰ میلی لیتر آب شهر حاوی غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ ($\text{pH} = 6/5$) و ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، مطابق روش کار ارائه شده در قسمت (۲-۸-۱) بررسی شد. نتایج در جدول (۲-۲۰) و شکل (۲-۲۳) آورده شد. نتایج نشان می دهد که فتوکاتالیست در حضور یونهای متداول کارایی بسیار خوبی دارد.

جدول (۲-۲۰): نتایج حاصل از کارایی فتوکاتالیست در آب شهر

زمان (دقیقه)	X	
	$\lambda = 272 \text{ (nm)}$	$\lambda = 464 \text{ (nm)}$
۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۴/۸۶	۳۰/۴۹
۴۰	۱۰/۳۴	۵۲/۱۲
۶۰	۲۰/۶۲	۷۱/۳۵
۸۰	۳۸/۵۶	۸۵/۷۷
۱۰۰	۶۱/۳۶	۹۳/۵۸
۱۲۰	۷۱/۸۱	۹۷/۹۴
۱۴۰	۹۳/۹۰	۱۰۰



شکل (۲-۲۳): اثر کارایی فتوکاتالیست در آب شهر، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ در آب شهر در $pH=6/5$ ، ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست.

۲-۱۵- بازیابی فتوکاتالیست استفاده شده

به منظور بررسی تعداد دفعات قابل استفاده فتوکاتالیست چند میله ای در فرآیند تخریب، در هر بار اندازه گیری میزان تخریب و رنگبری توسط فتوکاتالیست در شرایط بهینه، کاتالیست مورد نظر جمع آوری شد. جهت آماده کردن نمونه برای استفاده مجدد، نمونه های جمع آوری شده یک بار با ۱۰ میلی لیتر اتانول و سه بار با ۱۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر کاملاً شسته شد و پس از سانتریفیوژ، پودر جمع آوری شده در دمای محیط خشک و آماده برای استفاده مجدد در واکنش فتوکاتالیستی گردید. سپس برای بررسی میزان توانایی فتوکاتالیست جمع آوری شده در واکنش تخریب، همانند بخش (۲-۸-۱) عمل شد با این تفاوت که فتوکاتالیست مورد استفاده در هر بار اندازه گیری، از نمونه های جمع شده و آماده شده مرحله قبلی می باشد. نتایج حاصله بعد از پنج بار بازیابی و استفاده مجدد در واکنش فتوکاتالیستی نشان داد که فتوکاتالیست بعد از سه بار استفاده مکرر، نتایج یکسانی در میزان

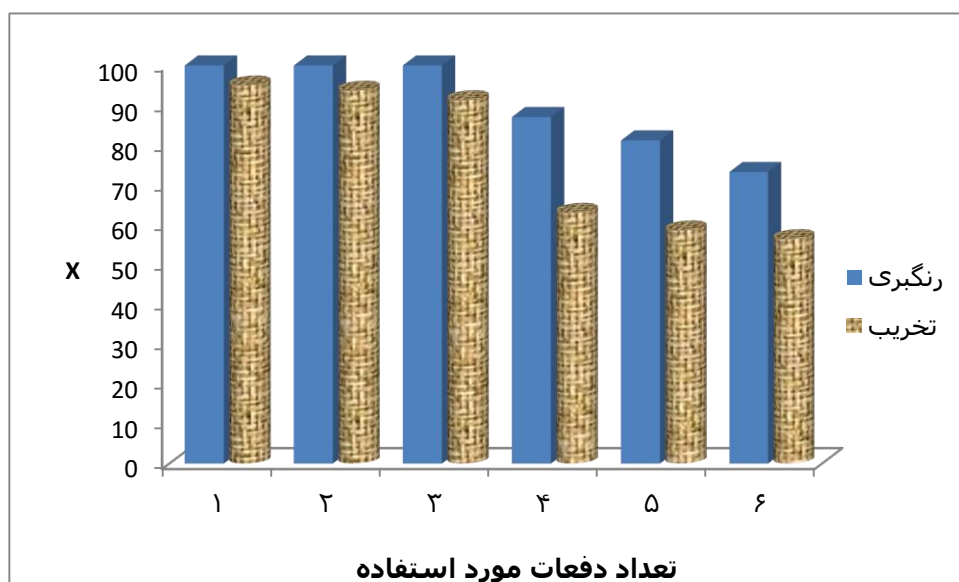
تخریب و رنگبری به دست می‌دهد و از آن به بعد به مرور زمان دچار افت در فعالیت فتوکاتالیستی خود می‌شود. نتایج در جدول (۲۱-۲) و (۲۲-۲) و شکل (۲۴-۲) نشان داده شده است.

جدول (۲۱-۲): نتایج حاصل از فعالیت فتوکاتالیست بازیابی شده بر میزان رنگبری MO

زمان (دقیقه)	X					
	اولین بار استفاده	اولین بازیابی	دومین بازیابی	سومین بازیابی	چهارمین بازیابی	پنجمین بازیابی
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۸/۰۸	۷/۵	۷/۸۱	۵/۸۲	۴/۶۳	۳/۸۲
۴۰	۲۰/۲۹	۲۱/۲۵	۳۰/۹۷	۱۶/۴۰	۱۴/۶۳	۱۰/۹۹
۶۰	۳۵/۳۳	۳۷/۶۲	۴۵/۵۱	۳۰/۱۲	۲۲/۷۳	۲۱/۷۱
۸۰	۵۸/۸۸	۶۰/۸۴	۶۰/۳۱	۴۴/۸۹	۳۵/۶۳	۳۳/۳۳
۱۰۰	۷۷/۳۳	۷۴/۳	۷۵/۲۵	۶۰/۲۶	۵۴/۶	۴۸/۶۲
۱۲۰	۸۵/۹۸	۸۸/۲۶	۸۵/۶۷	۷۳/۹۷	۶۷/۳۵	۶۱/۰۷
۱۴۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۸۷/۱	۸۱/۲۵	۷۳/۳۶

جدول (۲-۲۲): نتایج حاصل از فعالیت فتوکاتالیست بازیابی شده بر میزان تخریب MO

زمان (دقیقه)	X					
	اولین بار استفاده	اولین بازیابی	دومین بازیابی	سومین بازیابی	چهارمین بازیابی	پنجمین بازیابی
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۳/۰۶	۱/۲۱	۱/۶۵	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۴۰	۹/۵۶	۸/۰۷	۸/۲۸	۳/۴۲	۳/۶۱	۳/۴۹
۶۰	۲۰/۶۵	۲۰/۵۱	۲۰/۶	۱۱/۵۶	۱۰/۹	۸/۳۵
۸۰	۳۷/۸۷	۳۶/۴۳	۳۶/۵۴	۲۱/۴۷	۲۰/۳۳	۱۷/۴۷
۱۰۰	۶۰/۴۳	۵۳/۹	۵۴/۱۲	۳۵/۵۰	۳۳/۴۷	۲۷/۳۵
۱۲۰	۷۰/۳۷	۷۱/۷۱	۷۱/۰۳	۴۶/۲۵	۴۲/۰۴	۴۱/۴۲
۱۴۰	۹۵	۹۳/۷۲	۹۱/۳۳	۶۳/۱۶	۵۸/۷۸	۵۶/۵۹



شکل (۲-۲۴): اثر تعداد دفعات بازیابی فتوکاتالیست بر میزان تخریب و رنگبری MO. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ، ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، pH= ۶/۵، ۱۴۰ دقیقه پس از شروع واکنش.

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

در سال های اخیر، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان یکی از روش های موثر جهت تصفیه پساب های حاوی آلاینده های رنگی مورد توجه قرار گرفته است. در این پروژه با استفاده از نانو فتوکاتالیست های ZnO/Au به بررسی و مطالعه تخریب و رنگبری، رنگدانه متیل اورانژ (به عنوان مدلی از رنگ های آزوی زیست تخریب ناپذیر) پرداخته شده است.

۳-۱- کارایی فتوکاتالیست و مکانیسم واکنش تخریب و رنگبری متیل اورانژ

کارایی فتوکاتالیست های سنتز شده در تخریب و رنگبری متیل اورانژ مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور طیف جذبی متیل اورانژ در بخش (۲-۵-۱) ثبت و در زمانهای مختلف و در شرایط حضور و عدم حضور اکسید روی-طلا به عنوان فتوکاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. نتایج شکل های (۲-۵) و (۲-۶) نشان داد که در حضور فتوکاتالیست فرآیندهای تخریب (کاهش جذب در طول موج ۲۷۲ نانومتر) و رنگبری (کاهش جذب در طول موج ۴۶۴ نانومتر) بطور کامل پیش می رود در حالی که بدون حضور فتوکاتالیست این واکنش ها به طور جزئی انجام می گیرد.

بطور کلی می توان مکانیسم فرآیند های تخریب و رنگبری متیل اورانژ در حضور فتوکاتالیست

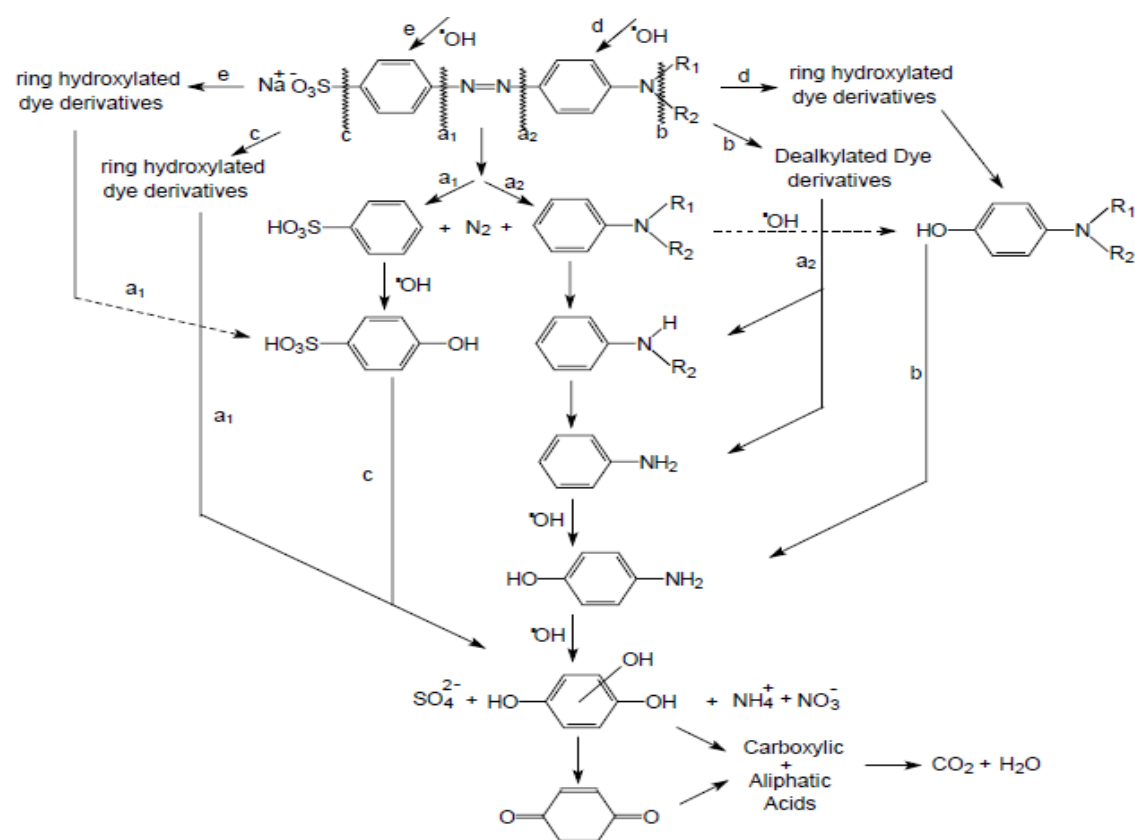
ZnO/Au را به صورت زیر نشان داد [۶۰ - ۶۱].



با توجه به مکانیسم فوق آزو متیل اورانژ در واکنش فتوشیمیایی و در حضور فتوکاتالیست اکسید روی- طلا به طور کامل به محصولات محلول در آب و دی اکسید کربن تجزیه می شود. با توجه به ساختار گسترده ی متیل اورانژ محصولات تخریب رنگ در واکنش فتوشیمیایی به صورت زیر می- باشد [۶۲].



نحوه ی شکستن مولکول متیل اورانژ به صورت شماتیکی در شکل (۱-۳) نشان داده شده است



شکل (۱-۳) مکانیسم شکستن مولکول متیل اورانژ [۶۲].

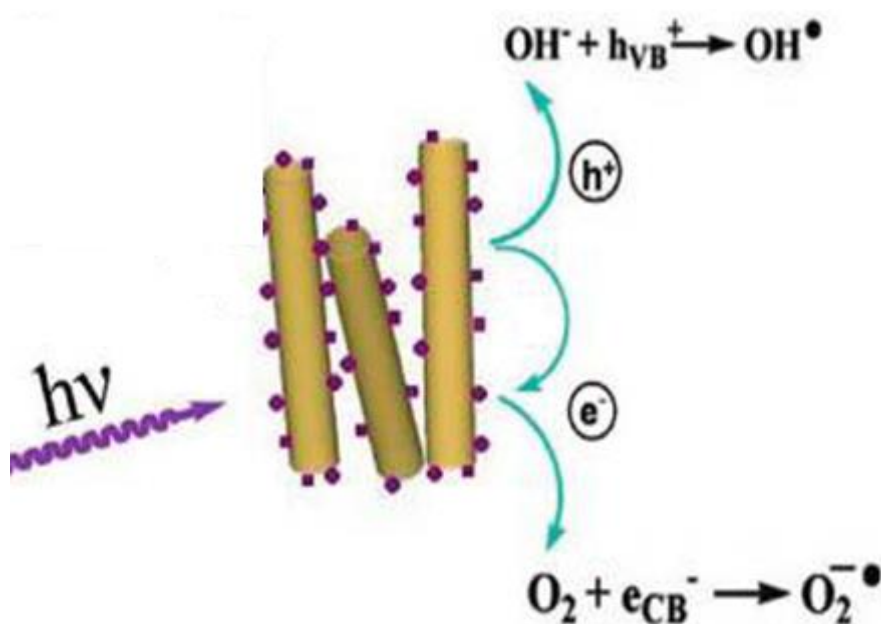
در طیف UV-Visible شکل (۲-۵) ناپدید شدن باند جذبی ۲۷۲ نانومتر دلیلی بر تخریب کامل حلقه های فنیلی و معدنی شدن کامل رنگ می باشد.

۳-۲- اصلاح سطح اکسید روی با کمک فلز طلا

ZnO دارای شکاف انرژی بزرگی است و فقط در ناحیه UV تحریک می شود. همچنین سرعت کم انتقال الکترون به اکسیژن و سرعت بالای ترکیب الکترون با حفره باعث کاهش تعداد زوج الکترون - حفره های ایجاد شده به ازای هر فوتون تابشی (بهره کوانتومی) و در نتیجه کاهش سرعت فتوکاتالیستی می شود. تحقیقات زیادی از افزایش فلزات گروه VIII و انتقال یون فلز به سیستم فتوکاتالیستی گزارش شده است که به طور موثری باعث افزایش سرعت واکنش فتوکاتالیستی می شود [۶۰]. علت کارایی بالا در فعالیت فتوکاتالیستی به واسطه‌ی اتصال فلز به نیمه هادی این است که در سطح تماس فلز با نیمه هادی، به علت وجود اختلاف پتانسیل و در نتیجه انتقال الکترون از نیمه هادی ZnO (نوع n) به فلز، یک سد پتانسیل به نام سد شاتکی^۱ ایجاد می شود. هر چه ارتفاع این سد بیشتر باشد، انتقال احتمالی الکترون ها به نوار ظرفیت فلز بیشتر و در نتیجه تراکم بار در نوار هدایت نیمه هادی کم می شود. از میان فلزات نجیب، طلا و پلاتین توانایی بیشتری برای ایجاد سد شاتکی بلندتر نسبت به فلزات کمک کننده‌ی دیگر را دارند و در نتیجه برای گیر انداختن الکترون بسیار تواناتر هستند. از میان این دو فلز، فلز طلا به علت هزینه کمتر اقتصادی نسبت به پلاتین مورد توجه بیشتری است [۶۳]. در نتیجه در این پروژه برای بهبود فعالیت فتوکاتالیستی و اصلاح سطح اکسید روی از طلا استفاده شد.

^۱ Schottky barrier

علاوه بر خصوصیات مطرح شده برای استفاده از فلز طلا در فرآیندهای فتوکاتالیستی، وجود این فلز مطابق شکل (۲-۳) باعث مهاجرت الکترون از نانوذرات طلا به سمت مولکولهای O_2 روی سطح فتوکاتالیست می شود. بنابراین سرعت انتقال الکترون به اکسیژن افزایش یافته و طبق واکنش (۱۵-۳) سرعت بازترکیب الکترون-حفره کم می شود. این پدیده سبب بهبود در سرعت فرآیندهای فتوکاتالیستی می شود [۶۰].

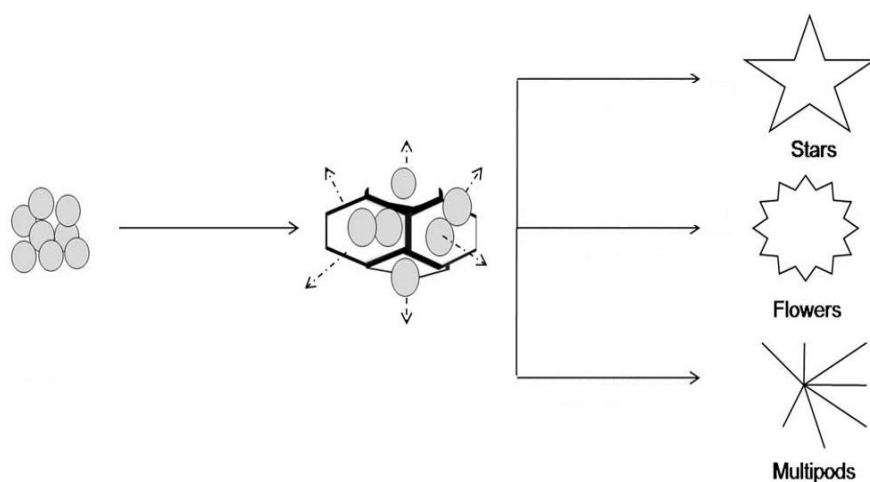


شکل (۲-۳) - نمای شماتیک از مکانیسم عمل ZnO/Au [۵۰].

۳-۳- فرآیند سنتز ZnO/Au

یکی از ساده‌ترین روش‌های ساخت نانومواد، رسوب‌دهی مواد کم محلول از محلول آبی آنها است که در ادامه، در اثر تخریب حرارتی، به اکسید تبدیل می‌شود. واکنش هم رسوبی شامل مراحل هسته زایی، رشد، انعقاد و یا فرآیند لخته سازی است. به دلیل مشکلات مطالعه و جداسازی هر فرآیند از دیگر مراحل، مکانیسم دقیق روش هم رسوبی به خوبی شناخته شده نیست [۶۴].

واکنش‌های رسوب گذاری از قدیمی ترین تکنیک های تهیه نانو مواد است. در این واکنش ابتدا مواد اولیه در یک حلال معمولی حل و سپس عامل رسوب دهنده اضافه می‌شود. عامل رسوب دهنده می‌تواند کمپلکس، عامل کاهنده و یا اکسنده باشد که در این پروژه سدیم هیدروکسید به عنوان عامل رسوب دهنده برای تولید اکسید روی و کنترل کننده رشد کریستال های ZnO بکار رفته است. محلول PVP استفاده شده در سنتز اکسید روی علاوه بر جلوگیری از تجمع ذرات، رشد انتخابی صفحات کریستالی ZnO را در جهت های معین کنترل می کند و سبب تشکیل ساختارهای دوکی، ستاره، گل و چندمیله ای شکل می شود (مطابق شکل (۳-۳)) [۵۳].



شکل (۳-۳): تصاویر شماتیک از رشد اکسید روی [۵۳].

در سنتز نانو ذرات طلا، سیتریک اسید به عنوان عامل کاهنده و غلظت های مختلف آن تنظیم کننده ی اندازه ی ذرات و رنگ محلول کلوئیدی طلا می باشد و همچنین یون های سیترات به پایداری کلوئیدهای طلا کمک می کند. آنیلین نیز در این پروژه عامل پوشاننده و بازدارنده از تجمع نانوذرات است [۶۴].

۳-۴- آینده نگری

اکسید روی هم از نظر ساختار و هم از نظر خواص، غنی ترین خانواده ی نانو ساختارها را در میان تمام مواد دارد. از طرفی وجود نانوذرات طلا می تواند خصوصیات منحصر به فردی به این نانوساختارها بدهد. در مطالعات ت کمیلی از نمونه های سنتز شده می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- بررسی کارایی فتوکاتالیست سنتز شده در تخریب آلاینده های رنگی دیگر (آزو و غیرآزو) به

صورت منفرد و یا مخلوطی از رنگ ها

- بررسی کارایی فتوکاتالیست سنتز شده در حذف آلاینده های گازی مانند CO و H_2S

- استفاده در ورقه های هادی و حامل در وسایل الکتریکی- نوری از جمله سل های خورشیدی

- بررسی کارایی فتوکاتالیست های اکسید روی سنتز شده در حضور فلزاتی نظیر: نقره، پلاتین

و....

- اصلاح سطح ZnO با نشاندن فلز Au به صورت همزمان با فلزات نجیب دیگر نظیر نقره،

منگنز و و بررسی کارایی فتوکاتالیستی آن ها

References:

- [1]. R. Jenkin, R. L. Snyder, (1996) "Introduction to X-ray powder diffractometry", J. Wiley & Sons, Wiley- Interscience Publication, pp 42.
- [2]. D. A. Jefferson, (2000) "The Surface activity of ultrafine particles" **Philosophical Transactions of The Royal Society of London** 358, PP. 2683.
- [3]. B. Raton, (1977) "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 58th ed-CRC.
- [4]. K. M. Parida, S. S. Dash, D. P. Dash, (2006) "Physic-Chemical characterization and Photocatalytic activity of Zinc Oxide prepared by various methods" **Journal of colloid and Interface Science** 298, pp 787 .
- [5] دکتر هادی سوالوانی، (۱۳۸۳) " مبانی علم سطح در نانو فناوری"، جلد دوم، انتشارات دانشگاه تهران.
- [6]. D. A. Skoog, D. M. West, (1987) "principles of Instrumental Analysis" Holt-Saunders, Tokyo, 6th ed.
- [7]. [www. nano. ir](http://www.nano.ir).
- [8]. J. E. Jaffe, A. C. Hess, Hartree-Fock, (1993) "Study of phases changes in ZnO at high pressures" **Physical Review B** 48, PP 7903.
- [9]. K. Pirrkanniemi, M. Sillanpaa, (2002) "Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application:A Review" **Chemosphere** 48, pp 1047.
- [10]. علیرضا ختائی، (1382) "مطالعه حذف ماده رنگزای اسید قرمز ۱۴ موجود در آبهای آلوده به روش فتوکاتالیزی"، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز پایانامه کارشناسی ارشد.
- [11]. W. Herbst, K. Hunger, (2003) "**Industrial Organic Pigments Production, Properties, Applications**", Third Completely Revised Edition.
- [12]. [http:// en. Wikipedia. Org/ Wiki/ methyl orange](http://en.Wikipedia.Org/Wiki/methyl%20orange).
- [13]. [http:// antone. Frostburg. Edu/ che/ senese/ 101/ acidbase/ faq/ methyl orange. Shtm](http://antone.frostburg.edu/che/senese/101/acidbase/faq/methyl%20orange.shtm)
- [14]. Y. Bard, M. G. Abdel. Wahed, M. A. Mahmoud, (2008) "Photocatalytic degradation of methyl red dye by silica nanoparticles" **Journal of Hazardous Materials** 154, pp 245.
- [15]. S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodriguez, (2002) "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation" **Water Research** 36, pp 1034.

[16]. [http:// www. Aftab. ir/](http://www.Aftab.ir/) ماهنامه نفت پارس.

[17]. P. R. Gogate, A. B. Pandit, (2004) "A review of imperative technologies for wastewater :Oxidation technologies at ambient conditions" **Advances in Environmental Research** 8, pp 501.

[18]. J. B. Galvez, (2003) "Solar Detoxification" United Nations Educational Scientific and Cultural Organization (UNESCO).

[19]. C. G. Silva; J. L. Faria, (2003) " Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by uv irradiation" **Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry** 155, pp 133.

[20]. M. Tamimi, S. Qourzal, N. Barka, A. Assabbane, Y. Ichou, (2008) " Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system". **Separation and Purification Technology**; 61 pp 103.

[21]. J .M. Chacon, M. T . Leal, M. Sanchez, E . R. Bandal, (2006) "Solar photocatalytic degradation of azo- dyes by photo-fenton process" **Dyes and Pigment** 69, pp 144.

[22]. W .Shing, Ch. Neng juan, K. Ming wei, (2007) "Decomposition of dinitrotoluene isomers and 2,4,6-trinitrotoluen in spent acid from toluene nitration process by ozonation and photo-ozonation" **Journal of Hazardous Materials** 147, pp 97.

[23]. A. Baban, A. Yediler, D. Lienert, N. Kemerdere, (2003) "Ozonation of high strength segregated effluents from a woolen textile dyeing and finishing plant" **Dyes and Pigments** 58, pp 93.

[24]. V. K. Pareek, A. A. Adesina, H. S. Nalwa, (2003) "Hand book of photochemistry and photobiology", pp 345.

[25]. K. Kabra, R. Chaudhary, R. L. Sawhney, (2008) "Solar photocatalytic removal of Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Pb(II): speciation modeling of metal citric acid complexes" **Journal of Hazardous Materials** 155, pp 424.

[26]. R. Ullah, J. Dutta, (2008) "Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese- doped ZnO nanoparticles" **Journal of Hazardous Materials** 156, pp 194.

[27]. N. R. C. F. Machado, V. S. Santana, (2005) "Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic of TiO₂ P25" **Catalysis Today** 107, pp 565.

[28]. K. Kabra, R. Chaudhary, R. L. Sawhney, (2004) "Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A review" **Industrial & Engineering Chemistry Research** 43, pp 7683.

-
- [29]. D. Chatterjee, S. Dasgupta, (2005) "Visible light induced photo catalytic degradation of organic pollutants" **Journal of Photochemistry and Photobiology C Photochemistry Review** 6, pp 186.
- [30]. J. Moon, C. Y. Yun, K. W. Chung, M. S. Kang, (2003)"Activation of TiO₂ under the visible light by using Acid Red 44" **Catalysis. Today** 87, pp 77.
- [31]. J. Zhao, W. Ma, (2005) "Photocatalytic degradation of organic pollutant under visible light irradiation" **Topics in Catalysis** 35, pp 269.
- [32]. S. Kaur, V. Singh, (2007) "Visible light induced sonophotocatalytic degradation of reactive red dye 198 using dye sensitized" **Ultrasonics. Sonochemistry**. 14, pp 531.
- [33]. Y. Bessekhoud, D. Robert, J. V. Weber, (2005) "Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and Zn/Mn₂O₄ /TiO₂ heterojunctions" **Catalysis. Today** 101, pp 315.
- [34]. L. Wu, J. C. Yu, X. Fu, (2006) "Characterization and photocatalytic mechanism of nanosized CdS coupled TiO₂ nanocrystals under visible light irradiation" **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 244 , pp 25.
- [35]. W. Ho, J. C. Yu, (2006) "Sonochemical synthesis and visible light photocatalytic behavior of CdSe and CdSe/TiO₂ nanoparticles" **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 247, pp 268.
- [36]. L. Jianhua, Y. Rong, L. Songmei, (2006) "Preparation and characterization of the TiO₂/V₂O₅ photocatalyst with visible light activity" **Rare Metals** 25, pp 636.
- [37]. S. Deka, P. A. Joy, (2005) "Electronic structure and ferromagnetism of polycrystalline Zn_{1-x}Co_xO" **Solid State Communications** 134, pp 665.
- [38]. G. Srinivasana, J. Kumar, (2008) "Effect of Mn doping on the microstructures and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films" **Journal of Crystal Growth** 310, pp 1841.
- [39]. F. Han, U. Kata, S. Rao, K. Madapusi, (2009) "Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review" **Applied Catalysis A: General** 359, pp 25.
- [40]. V. R. Shinde, T. O. Gujar, C. D. Lokhande, R. S. Mane, S. H. Han, (2006) "Mn doped and undoped ZnO film: a comparative structural optical and electrical properties study" **Materials Chemistry and Physics** 96, pp 326.
- [41]. S. Colis, H. Bieber, S. Begin, C. Leuvrey, A. Dinia, (2006) "Magnetic properties of Co doped ZnO diluted magnetic semiconductors prepared by low- temperature mechano synthesis" **Chemical Physics Letters** 422, pp 529.
-

-
- [42]. U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Resh chikov, S. Dogan, V. Arrutin, H. Morkoc, (2005) "A Comprehensive review of ZnO Materials and devices" **Journal of Applied Physics** 98, pp 41301.
- [43]. J. Du, Zh. Liu, (2005) "Control of ZnO morphologies via surfactants assisted route in the subcritical water" **Journal of Crystal Growth** 280, pp 126.
- [44]. Z. L. Wang, (2004) "Nanostructures of zinc oxide" **Materials Today**, pp 26.
- [45]. Y. Wang, X. Li, N. Wang, X. Quan, Y. Chen, (2008) "Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology- dependent photocatalytic activities" **Separation and purification Technology** 62, pp 727.
- [46]. D. T. Thompson, (2007) "Using gold nano particles for catalysis" **Nano Today** 2, pp 40.
- [47]. J. J. Wu, Ch. H. Tseng, (2006) "Photocatalytic properties of nc-Au/ZnO nanorod composites" **Applied Catalysis B:Environmental** 66, pp 51.
- [48]. G. Shan, M. Zhong, Sh. Wang, Y. Li, Y. Liu, (2008) "The synthesis and optical properties of the heterostructured ZnO/Au nanocomposites" **Journal of colloid and Interface science** 326, pp 392.
- [49]. K. Qian, W. Huang, J. Fang, Sh. Shan, B. He, Zh. Jiang, Sh. Wei, (2008) "Low-temperature Co oxidation over Au/ZnO/SiO₂ catalysts: some mechanism insights" **Journal of catalysis** 255, pp 269.
- [50]. Q. Wang, B. Gene, Sh. Zh. Wang, (2009) "ZnO/Au Hybrid nanoarchitectures: Wet-chemical synthesis and structurally enhanced photocatalytic performance" **Environment Science Technology** 43, pp 8968.
- [51]. P. Pawinrat, O. M. Wandumrong, J. Panpranot, (2009) "Synthesis of Au-ZnO and Pt-ZnO nanocomposites by one-step flame spray pyrolysis and its application for photocatalytic degradation of dyes" **Catalysis Communications** 10, pp 1380.
- [52]. Y. Wei, Y. Li, X. Liu, Y. Xian, G. Shi, L. Gin, (2010) "ZnO nanorods/Au hybrid nano composites for glucose biosensor" **Biosensor and Bioelectronic** 26, pp 275.
- [53]. D. Krishnan, T. Pradeep, (2009) "Precursor- Controlled synthesis of hierarchical ZnO nanostructures, using oligoaniline-coated Au nanoparticle seeds" **Journal of Crystal Growth** 311, pp 3889.
- [54]. H. Y. Xu, H. Wang, Y. C. Zhang, (2003) "Asymmetric twinning crystals of Zinc oxide formed in a hydrothermal process" **Crystal Research Technology** 6, pp 429 .
- [55]. A. Z. Abdullah, P. Ling, (2010) "Heat treatment effects on the characteristics and sonocatalytic pereformance of TiO₂ in the degradation of organic dyes in aqueous solution" **Journal of Hazardous Materials** 173, pp 159.
-

[56]. N. Daneshvar, S. Aber, (2007) “ Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of Prepared nano crystalline ZnO powders under irradiation of UV-Clight” **Separation and Purification Technology** 58, pp91.

[57]. Merk index (1990-1991), pp 825.

[58]. M. A. Raulf, S. Salman Ashraf, (2009) “Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dye in solution” **Chemical Engineering Journal** 151, pp 10.

[59]. J. Xie, Y. Li, W. Zhao, L. Bian, Y. Wei, (2011) “Simple fabrication and photocatalytic activity of ZnO particles with different morphologies” **Powder Technology** 207, pp 140.

[60]. X. Z. Li, F. B. Li, (2001) “Study of Au/Au³⁺-TiO₂ photocatalysts toward visible photooxidation for water and wastewater treatment” **Environmental Science Technology** 35, pp 2381.

[61]. U. G. Akpan, B. H. Hameed, (2009) “Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review” **Journal of Hazardous Materials** 170, pp520.

[62]. I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, (2004) “TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dye in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations A review” **Applied Catalysis B: Environmental** 49, pp 1.

[63]. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, (1995) “Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results” **Chemical Reviews** 95, pp 735.

[64]. دکتر مسعود صلواتی نیاسری، (1388) “نانوکاتالیست” جلد اول، انتشارات علم و دانش.

Synthesis of different ZnO and ZnO/Au nanostructures and study of their catalytic activity in dye photo degradation

Abstract

In this project, ZnO and Au-ZnO nano-structures with various morphologies such as spindle, star, flower and multipod- like were successfully prepared via a simple solution route using oligoaniline-coated gold nano-particle precursors. The obtained nano-structures were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and energy dispersive x-ray microanalysis (EDX). Photo-catalytic of the prepared Au-ZnO powders with different morphologies were evaluated by degradation of methyl orange in an aqueous solution exposed to ultraviolet light. An improvement in photo-catalytic degradation of methyl orange were observed for Au-ZnO in comparison with pure ZnO for all studied morphologies. In addition, the results obtained suggested a close relationship between the photo-catalytic activity and the particle morphology. According to the results, Au-ZnO with multipod morphology showed better photo-catalytic activity in comparison with the other morphologies.

Keywords: photo degradation, ZnO, ZnO/Au, methyl orange



Shahrood University of Technology
Faculty of Chemistry

Subject:

**Synthesis of different ZnO and ZnO/Au nanostructures and study
of their catalytic activity in dye photo degradation**

By:

Bahareh Fahimi Rad

Supervisor:

Dr. Mansor Arab Chamjangali
Dr. Ghadam Ali Bagherian

Advisor:

Dr. Bahram Bahramian

July 2011