

دانشگاه محقق اردبیلی

دانشکده علوم

گروه شیمی کاربردی

عنوان پایان نامه:

تهیه و بررسی خواص فتوکاتالیزوری نانوذرات اکسید روی دوپ شده با کاتیون‌های

کادمیم و منگنز

استاد راهنما:

دکتر عزیز حبیبی ینگجه

توسط:

محمد برجسته مقدم رشتخواری

دانشگاه محقق اردبیلی

پاییز ۱۳۸۹



دانشکده علوم

عنوان

تهیه و بررسی خواص فتوکاتالیزوری اکسید روی دوپ شده با کاتیون‌های کادمیم و منگنز

توسط

محمد برجسته مقدم رشتخواری

پایان نامه برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی فیزیک

از

دانشگاه محقق اردبیلی

اردبیل - ایران

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته دفاع از پایان نامه با درجه:

رئیس کمیته  
استادیار  
استادیار

دکتر عزیز حبیبی ینگجه (استاد راهنما و رئیس کمیته)

دکتر امیر ناصر شمخالی (داور داخلی)

دکتر محمد خدادادی مقدم (داور خارجی)

دی - ۱۳۸۹

نام خانوادگی دانشجو: برجسته مقدم رشتنخواری	نام: محمد
عنوان پایان نامه: تهیه و بررسی خواص فتوکاتالیزوری نانوذرات اکسید روی دوپ شده با کاتیون‌های کادمیم و منگنز	
استاد(اساتید) راهنما: دکتر عزیز حبیبی ینگجه	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: شیمی فیزیک دانشگاه: محقق اردبیلی	
دانشکده: علوم- گروه شیمی کاربردی تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۸۹ / ۱۰ / ۴ تعداد صفحه: ۱۲۲	
کلید واژه: اکسید روی، $Zn_{1-x}[Cd(OH)_2]_x$ ، $Cd(OH)_2$ ، $Zn_{1-x}Mn_xO$ ، سولفید روی، مایع یونی، آب- گرمایی، فتوکاتالیزور، متیلن بلو، نانوذرات.	
<p><b>چکیده</b></p> <p>اغلب صنایع به‌طور گسترده و برای اهداف مختلف از رنگدانه‌ها استفاده می‌کنند که خروجی آن‌ها می‌تواند آلودگی محیط زیست را سبب شود. بنابراین یافتن روشی موثر به منظور از بین بردن مواد رنگی لازم و ضروری است. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، تکنیک سودمندی برای از بین بردن آلاینده‌هاست. در این پایان‌نامه نانوذرات <math>(ZnO)_{1-x}[Cd(OH)_2]_x</math>، <math>Cd(OH)_2</math> و <math>Zn_{1-x}Mn_xO</math> به روش آب- گرمایی تهیه شده و با استفاده از تکنیک‌های پراش پرتو X به روش پودری (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی مرئی - ماورابنفش (UV-Vis) و مادون قرمز (FT-IR) مورد مطالعه قرار گرفتند. فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات تهیه شده با استفاده از تخریب ماده رنگی متیلن بلو بررسی می‌شود. نانوذرات <math>(ZnO)_{0.8}[Cd(OH)_2]_{0.2}</math> تهیه شده با چهار ساعت رفلاکس بیشترین فعالیت فتوکاتالیزوری را در میان نمونه‌های تهیه شده دارند. افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری به جدایی بار و وجود لبه‌ی جذبی در ناحیه‌ی مرئی نسبت داده می‌شود. نانوذرات <math>Cd(OH)_2</math> جابه‌جایی به سمت طول موج- های کوتاه‌تر حدود (۰/۷۴ eV) نشان می‌دهند که مربوط به اثرات حبس کوانتومی می‌باشد. نانوذرات تهیه شده با چهار ساعت رفلاکس بیشترین فعالیت فتوکاتالیزوری را نسبت به زمان‌های دیگر رفلاکس دارند. همچنین ثابت سرعت ظاهری مرتبه‌ی اول واکنش فتوکاتالیزوری با افزایش دمای کلسینه کاهش می‌یابد. فعالیت فتوکاتالیزوری برای نانوذرات <math>Zn_{0.95}Mn_{0.05}O</math> با دو ساعت رفلاکس بهترین نتایج را نسبت به ترکیب درصدهای دیگر نشان می‌دهند. به منظور مقادیر نتایج، نانوذرات ZnS در آب و در محلول آبی مایع یونی نیز تهیه شده و تأثیر پارامترهای مختلف بر روی سرعت تخریب متیلن بلو بررسی گردید.</p>	

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه	
۱-۱- مقدمه	۲
۱-۲- فتوکاتالیز	۳
۱-۳- نیمه‌هادی‌ها	۴
۱-۴- مکانیسم فتوکاتالیز ناهمگونی	۷
۱-۴-۱- جلوگیری از ترکیب مجدد حفره و الکترون توسط اکسیژن	۹
۱-۴-۲- تشکیل گونه‌ی فعال اکسیژن	۱۰
۱-۵- اصلاح سطوح نیمه‌هادی‌ها	۱۰
۱-۶- فاکتورهای موثر بر واکنش‌هایی که در سطح نیمه‌هادی‌ها انجام می‌پذیرند	۱۱
۱-۶-۱- الکترون دهنده‌ها و الکترون گیرنده‌ها	۱۱
۱-۶-۲- اثر دما	۱۱
۱-۶-۳- اثر جرم کاتالیزور	۱۲
۱-۶-۴- اثر pH محلول	۱۲
۱-۶-۵- اثر غلظت آلاینده	۱۳
۱-۶-۶- اندازه‌ی ذرات نیمه‌هادی	۱۳
۱-۶-۷- اثر شدت نور	۱۴
۱-۶-۸- اثر $H_2O_2$	۱۴
۱-۶-۹- اثر ترکیب دو نیمه‌هادی	۱۵
۱-۶-۱۰- اثر بستر	۱۵
۱-۷- فواید مهم فرآیند فتوکاتالیزوری	۱۶
۱-۸- نانوفناوری	۱۷
۱-۹- عناصر پایه در نانوفناوری	۱۸
۱-۹-۱- نانوکپسول	۱۸

- ۱۹-۹-۱-۲ فولرین..... ۱۹
- ۱-۳-۹-۱ نانوسیمها..... ۲۱
- ۱-۳-۹-۱ انواع نانوسیمها..... ۲۲
- ۱-۴-۹-۱ نانوذرات..... ۲۲
- ۱-۴-۹-۱-۱ نانوذرات نیمه‌رسانا (نقاط کوانتمی)..... ۲۲
- ۱-۴-۹-۲ نانوذرات سرامیکی..... ۲۳
- ۱-۴-۹-۳ نانوکامپوزیت‌های نانوذره‌ای سرامیکی..... ۲۴
- ۱-۴-۹-۴ نانوکامپوزیت‌های نانوذره‌ای فلزی..... ۲۴
- ۱-۱۰-۱ روش‌های تهیه عناصر نانو مواد..... ۲۵
- ۱-۱۰-۱-۱ چگالش از یک بخار..... ۲۵
- ۱-۱۰-۲ تهیه‌ی شیمیایی..... ۲۵
- ۱-۱۰-۳ فرآیندهای حالت جامد..... ۲۶
- ۱-۱۰-۴ تهیه به روش آب‌گرمایی..... ۲۶
- ۱-۱۱-۱ نانو فناوری و محیط زیست..... ۲۶
- ۱-۱۱-۱-۱ نانوحسگرهای زیست‌محیطی..... ۲۷
- ۱-۱۱-۱-۱-۱ آلودگی هوا..... ۲۷
- ۱-۱۱-۱-۲ انتشار گازهای سمی..... ۲۷
- ۱-۱۱-۲ نانوفیلترها، نانسورها و مواد هوشمند..... ۲۸
- ۱-۱۱-۳ کاتالیزورهای زیست‌محیطی..... ۳۰
- ۱-۱۱-۴ کاربرد فناوری نانو در تصفیه‌ی آلاینده‌های آب..... ۳۱
- ۱-۱۲-۱ اکسید روی..... ۳۲
- ۱-۱۲-۱-۱ کاربرد اکسید روی..... ۳۲
- ۱-۱۲-۲ خواص الکتریکی و فیزیکی اکسید روی..... ۳۳
- ۱-۱۲-۳ خواص شیمیایی اکسید روی..... ۳۴
- ۱-۱۳-۱ روش‌های آنالیز نانوذرات..... ۳۴
- ۱-۱۳-۱-۱ پراش اشعه‌ی ایکس..... ۳۵

- ۱۳-۲-۱- میکروسکوپ الکترونی ..... ۳۶
- ۱-۱۳-۲-۱- مراحل اساسی عملکرد میکروسکوپ‌های الکترونی ..... ۳۶

## فصل دوم: تجربی

- ۱-۲- وسایل، دستگاه‌ها و مواد شیمیایی مورد استفاده ..... ۳۹
- ۲-۱-۱- وسایل مورد استفاده ..... ۳۹
- ۲-۱-۲- دستگاه‌های مورد استفاده ..... ۳۹
- ۲-۱-۳- مواد شیمیایی مورد استفاده ..... ۴۰
- ۲-۲- تهیه نانوذرات  $(ZnO)_{1-x}[Cd(OH)_2]_x$  ..... ۴۱
- ۲-۳- تهیه نانوذرات  $Cd(OH)_2$  ..... ۴۱
- ۲-۴- تهیه نانوذرات  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ..... ۴۲
- ۲-۵- سنتز مایع یونی ..... ۴۲
- ۲-۶- تهیه نانوذرات سولفید روی با استفاده از مایع یونی ..... ۴۳
- ۲-۷- شناسایی نانوذرات ..... ۴۳
- ۲-۸- بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات ..... ۴۴
- ۲-۹- بررسی جذب سطحی نانوذرات ..... ۴۵

## فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۱-۳- نانوذرات  $(ZnO)_{1-x}[Cd(OH)_2]_x$  ..... ۴۷
- ۳-۱-۱- تفسیر الگوهای XRD ..... ۴۷
- ۳-۱-۲- بررسی طیف‌های FT-IR نانوذرات  $(ZnO)_{1-x}[Cd(OH)_2]_x$  ..... ۴۹
- ۳-۱-۳- بررسی تصاویر SEM ..... ۵۰
- ۳-۱-۴- بررسی طیف‌های UV-Vis نانوذرات  $(ZnO)_{1-x}[Cd(OH)_2]_x$  ..... ۶۱
- ۳-۱-۵- مکانیسم کلی تشکیل نانوذرات  $(ZnO)_{1-x}[Cd(OH)_2]_x$  ..... ۶۱
- ۳-۱-۶- فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات  $(ZnO)_{1-x}[Cd(OH)_2]_x$  ..... ۶۲
- ۳-۱-۷- بررسی اثر مدت زمان رفلاکس ..... ۶۳

۶۴	۳-۱-۸- بررسی جذب سطحی توسط نانوذرات $(\text{ZnO})_{1-x}[\text{Cd}(\text{OH})_2]_x$ .....
۶۷	۳-۲- نانوذرات $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .....
۶۸	۳-۲-۱- تفسیر الگوی XRD.....
۶۸	۳-۲-۲- بررسی طیف FT-IR نانوذرات $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .....
۶۹	۳-۲-۳- بررسی تصاویر SEM.....
۷۴	۳-۲-۴- بررسی طیف DRS.....
۷۴	۳-۲-۵- فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .....
۷۵	۳-۲-۶- بررسی اثر مدت زمان رفلکس بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری.....
۷۷	۷-۲-۳- بررسی اثر دمای کلسینه.....
۸۰	۳-۳- نانوذرات $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ .....
۸۰	۳-۳-۱- تفسیر الگوهای XRD نانوذرات $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ .....
۸۱	۳-۳-۲- بررسی طیف‌های FT-IR نانوذرات $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ .....
۸۲	۳-۳-۳- بررسی تصاویر SEM.....
۸۹	۳-۳-۴- بررسی طیف‌های DRS.....
۹۰	۳-۳-۵- مکانیسم کلی تشکیل نانوذرات $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ .....
۹۰	۳-۳-۶- فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ .....
۹۱	۳-۳-۷- بررسی اثر مدت زمان رفلکس بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری.....
۹۲	۳-۳-۸- بررسی اثر دمای کلسینه.....
۹۳	۳-۳-۹- بررسی جذب سطحی توسط نانوذرات $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ .....
۹۶	۳-۴- نانوذرات سولفید روی.....
۹۷	۳-۴-۱- تفسیر الگوهای XRD نانوذرات $\text{ZnS}$ .....
۹۸	۳-۴-۲- بررسی تصاویر SEM.....
۱۰۲	۳-۴-۳- بررسی اثر دمای کلسینه.....
۱۰۴	۳-۴-۴- بررسی اثر وزن فتوکاتالیزور.....
۱۰۶	۳-۴-۵- بررسی اثر pH.....
۱۰۸	۳-۴-۶- بررسی اثر غلظت اولیه متیلن بلو.....

- ۱۱۰ .....۳-۴-۷- مقایسه‌ی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات تهیه شده با سولفید روی تجاری
- ۱۱۳ .....۳-۵- نتیجه‌گیری
- ۱۱۵ .....۳-۶- پیشنهادات
- ۱۱۶ .....منابع



## فهرست اشکال

عنوان اشکال.....	صفحه
شکل (۱-۱): چگونگی تشکیل نوارهای انرژی در نیمه‌رساناها.....	۵
شکل (۲-۱): حالات الکتریکی مواد.....	۶
شکل (۳-۱): انرژی شکاف نوار هدایت و موقعیت لایه‌های انرژی نیمه‌هادی‌های مختلف.....	۷
شکل (۴-۱): مراحل انتقال الکترون حفره که در اثر تهییج نور در سطح نیمه‌رسانا ایجاد می‌شود.....	۸
شکل (۵-۱): شمای یک نانوکپسول.....	۱۹
شکل (۶-۱): نمونه‌هایی از فولرین‌ها.....	۲۰
شکل (۷-۱): ساختارهای بلوری اکسید روی.....	۳۲
شکل (۸-۱): پهنای پیک در نصف ارتفاع.....	۳۵
شکل (۹-۱): ساختار یک میکروسکوپ الکترونی روبشی.....	۳۷
شکل (۱-۲): شمایی از واکنش کلی برای تشکیل مایع یونی [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ].....	۴۳
شکل (۲-۲): شمایی از راکتور فتوکاتالیز.....	۴۵
شکل (۱-۳): الگوهای XRD نانوذرات $(ZnO)_{1-x}[Cd(OH)_2]_x$ تهیه شده با چهار ساعت رفلاکس در آب.....	۴۸
شکل (۲-۳): طیف‌های FT-IR نانوذرات $(ZnO)_{1-x}[Cd(OH)_2]_x$ تهیه شده با چهار ساعت رفلاکس در آب.....	۴۹
شکل (۳-۳): تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی مختلف از نانوذرات ZnO تهیه شده در آب خالص با روش رفلاکس به مدت چهار ساعت.....	۵۱
شکل (۴-۳): تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی مختلف از نانوذرات $(ZnO)_{0.9}[Cd(OH)_2]_{0.1}$ تهیه شده در آب خالص با روش رفلاکس به مدت چهار ساعت.....	۵۳
شکل (۵-۳): تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی مختلف از نانوذرات $(ZnO)_{0.8}[Cd(OH)_2]_{0.2}$ تهیه شده در آب خالص با روش رفلاکس به مدت چهار ساعت.....	۵۴
شکل (۶-۳): تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی مختلف از نانوذرات $(ZnO)_{0.6}[Cd(OH)_2]_{0.4}$ تهیه شده در آب خالص با روش رفلاکس به مدت چهار ساعت.....	۵۶

شکل (۳-۷): تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی مختلف از نانوذرات  $(\text{ZnO})_{0.4}[\text{Cd}(\text{OH})_2]_{0.6}$  تهیه شده در آب خالص با روش رفلاکس به مدت چهار ساعت ..... ۵۷

شکل (۳-۸): تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی مختلف از نانوذرات  $(\text{ZnO})_{0.2}[\text{Cd}(\text{OH})_2]_{0.8}$  تهیه شده در آب خالص با روش رفلاکس به مدت چهار ساعت ..... ۵۹

شکل (۳-۹): تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی مختلف از نانوذرات  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  تهیه شده در آب خالص با روش رفلاکس به مدت چهار ساعت ..... ۶۰

شکل (۳-۱۰): طیف UV-Vis مربوط به نانوذرات  $(\text{ZnO})_{1-x}[\text{Cd}(\text{OH})_2]_x$  تهیه شده در آب خالص با روش رفلاکس به مدت چهار ساعت ..... ۶۱

شکل (۳-۱۱): مقایسه‌ی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات  $(\text{ZnO})_{1-x}[\text{Cd}(\text{OH})_2]_x$  تهیه شده با آب به روش رفلاکس در مدت چهار ساعت تحت تابش امواج مرئی ..... ۶۳

شکل (۳-۱۲): مقایسه‌ی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات  $(\text{ZnO})_{0.8}[\text{Cd}(\text{OH})_2]_{0.2}$  تهیه شده در آب خالص در مدت زمان یک، دو، چهار و شش ساعت رفلاکس تحت تابش امواج مرئی ..... ۶۴

شکل (۳-۱۳): توانایی جذب سطحی متیلن بلو بر روی سطح نانوذرات  $(\text{ZnO})_{1-x}[\text{Cd}(\text{OH})_2]_x$  تهیه شده در آب به مدت چهار ساعت رفلاکس ..... ۶۵

شکل (۳-۱۴): تغییرات جذب بر حسب طول موج برای متیلن بلو در حال تخریب بر روی نانوذرات  $(\text{ZnO})_{1-x}[\text{Cd}(\text{OH})_2]_x$  تهیه شده در حضور آب خالص به مدت چهار ساعت رفلاکس ..... ۶۷

شکل (۳-۱۵): الگوی XRD نانوذرات  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  تهیه شده در آب به مدت چهار ساعت رفلاکس .. ۶۸

شکل (۳-۱۶): طیف FT-IR نانوذرات  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  تهیه شده در آب به مدت چهار ساعت رفلاکس .. ۶۹

شکل (۳-۱۷): تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی مختلف از نانوذرات  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  تهیه شده در آب خالص به مدت یک ساعت رفلاکس ..... ۷۰

شکل (۳-۱۸): تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی مختلف از نانوذرات  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  تهیه شده در آب خالص به مدت دو ساعت رفلاکس ..... ۷۱

شکل (۳-۱۹): تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی مختلف از نانوذرات  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  تهیه شده در آب خالص به مدت چهار ساعت رفلاکس ..... ۷۲

شکل (۳-۲۰): تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی مختلف از نانوذرات  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  تهیه شده در آب خالص به مدت شش ساعت رفلاکس ..... ۷۳

- شکل (۳-۲۱): طیف DRS نانوذرات  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  تهیه شده در آب خالص در مدت زمان رفلاکس چهار ساعت..... ۷۴
- شکل (۳-۲۲): منحنی‌های جذب متیلن بلو بر حسب زمان در شرایط مختلف..... ۷۵
- شکل (۳-۲۳): فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  تهیه شده در آب خالص در مدت زمان‌های رفلاکس مختلف ..... ۷۶
- شکل (۳-۲۴): نمودار ثابت سرعت واکنش تخریب فتوکاتالیزوری متیلن بلو بر حسب مدت زمان رفلاکس..... ۷۷
- شکل (۳-۲۵): نمودارهای تخریب فتوکاتالیزوری متیلن بلو بر روی نانوذرات  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  تهیه شده در آب خالص و کلسینه شده در دماهای مختلف..... ۷۸
- شکل (۳-۲۶): نمودار ثابت سرعت واکنش تخریب فتوکاتالیزوری متیلن بلو بر حسب دمای کلسینه..... ۷۸
- شکل (۳-۲۷): تغییرات جذب بر حسب طول موج برای متیلن بلو در حال تخریب بر روی نانوذرات  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  تهیه شده در آب خالص در زمان‌های مختلف از تابش امواج ماورابنفش..... ۷۹
- شکل (۳-۲۸): الگوهای XRD نانوذرات  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  تهیه شده در آب به مدت دو ساعت رفلاکس ۸۱
- شکل (۳-۲۹): طیف‌های FT-IR نانوذرات  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  تهیه شده در آب به مدت دو ساعت رفلاکس ..... ۸۲
- شکل (۳-۳۰): تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی مختلف از نانوذرات ZnO تهیه شده در آب خالص به مدت دو ساعت رفلاکس..... ۸۳
- شکل (۳-۳۱): تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی مختلف از نانوذرات  $\text{Zn}_{0.975}\text{Mn}_{0.025}\text{O}$  تهیه شده در آب خالص به مدت دو ساعت رفلاکس..... ۸۴
- شکل (۳-۳۲): تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی مختلف از نانوذرات  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}$  تهیه شده در آب خالص به مدت دو ساعت رفلاکس..... ۸۵
- شکل (۳-۳۳): تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی مختلف از نانوذرات  $\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075}\text{O}$  تهیه شده در آب خالص به مدت دو ساعت رفلاکس..... ۸۶
- شکل (۳-۳۴): تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی مختلف از نانوذرات  $\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}$  تهیه شده در آب خالص به مدت دو ساعت رفلاکس..... ۸۷

شکل (۳-۳۵): تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی مختلف از نانوذرات  $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$  تهیه شده در آب خالص به مدت دو ساعت رفلاکس..... ۸۸

شکل (۳-۳۶): طیف‌های DRS نانوذرات  $Zn_{1-x}Mn_xO$  تهیه شده در آب به مدت دو ساعت رفلاکس ۸۹

شکل (۳-۳۷): مقایسه‌ی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات  $Zn_{1-x}Mn_xO$  تهیه شده در آب به مدت دو ساعت رفلاکس تحت تابش امواج مرئی..... ۹۱

شکل (۳-۳۸): مقایسه‌ی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات  $Zn_{1-x}Mn_xO$  تهیه شده در آب به مدت یک، دو، چهار و هشت ساعت رفلاکس تحت تابش امواج مرئی..... ۹۲

شکل (۳-۳۹): نمودارهای تخریب فتوکاتالیزوری متیلن بلو بر روی نانوذرات  $Zn_{1-x}Mn_xO$  تهیه شده در آب به مدت دو ساعت رفلاکس و کل‌سینه شده در دماهای مختلف..... ۹۳

شکل (۳-۴۰): جذب سطحی متیلن بلو بر روی سطح نانوذرات  $Zn_{1-x}Mn_xO$  تهیه شده در آب به مدت دو ساعت رفلاکس..... ۹۴

شکل (۳-۴۱): تغییرات جذب بر حسب طول موج برای متیلن بلو در حال تخریب بر روی نانوذرات  $Zn_{1-x}Mn_xO$  تهیه شده در آب خالص در زمان‌های مختلف از تابش امواج مرئی..... ۹۶

شکل (۳-۴۲): الگوهای XRD نانوذرات ZnS تهیه شده در آب و محلول آبی مایع یونی در مدت زمان ۶۰ دقیقه رفلاکس..... ۹۷

شکل (۳-۴۳): تصاویر SEM مربوط به نانوذرات ZnS تهیه شده در آب با زمان رفلاکس ۶۰ دقیقه با بزرگ‌نمایی‌های مختلف..... ۹۸

شکل (۳-۴۴): تصاویر SEM مربوط به نانوذرات ZnS تهیه شده در محلول آبی مایع یونی با زمان رفلاکس ۶۰ دقیقه با بزرگ‌نمایی‌های مختلف..... ۹۹

شکل (۳-۴۵): نمودارهای تخریب فتوکاتالیزوری متیلن بلو بر روی نانوذرات سولفید روی تهیه شده در حضور مایع یونی و کل‌سینه شده در دماهای مختلف..... ۱۰۰

شکل (۳-۴۶): نمودار ثابت سرعت برای واکنش تخریب فتوکاتالیزوری بر حسب دمای کل‌سینه کردن..... ۱۰۱

شکل (۳-۴۷): اثر وزن فتوکاتالیزور بر روی ثابت سرعت تخریب فتوکاتالیزوری MB بر روی نانوذرات سولفید روی تهیه شده در حضور مایع یونی..... ۱۰۲

شکل (۳-۴۸): اثر pH محلول بر روی تخریب فتوکاتالیزوری متیلن بلو در حضور نانوذرات سولفید روی تهیه شده در محلول آبی مایع یونی (وزن فتوکاتالیزور = ۰/۱۵ گرم و  $[MB] = 2/55 \times 10^{-5} M$ )..... ۱۰۴

شکل (۳-۴۹): نمودار ثابت سرعت ظاهری بر حسب pH محلول برای تخریب فتوکاتالیزوری MB با استفاده از نانوذرات سولفید روی تهیه شده در محلول آبی مایع یونی..... ۱۰۴

شکل (۳-۵۰): نمودار اثر غلظت اولیه متیلن بلو بر روی ثابت سرعت ظاهری تخریب فتوکاتالیزوری ۱۰۶

شکل (۳-۵۱): تخریب فتوکاتالیزوری متیلن بلو بر روی نانوذرات تهیه شده در محلول آبی مایع یونی در مقایسه با نانوذرات تهیه شده در آب و نمونه سولفید روی تجاری..... ۱۰۷

شکل (۳-۵۲): نمودارهای تغییرات جذب بر حسب طول موج برای متیلن بلو در حال تخریب بر روی ۰/۱۵ گرم از نانوذرات سولفید روی تهیه شده در حضور مایع یونی در زمان‌های مختلف از تابش امواج ماورابنفش..... ۱۰۸

## فهرست جداول

عنوان جدول.....	صفحه
جدول (۱-۳): محاسبه‌ی جذب سطحی و درصد آن بر روی نانوذرات $(\text{ZnO})_{1-x}[\text{Cd}(\text{OH})_2]_x$ تهیه شده در آب خالص به روش رفلاکس به مدت چهار ساعت برای جذب متیلن بلو.....	۶۶
جدول (۲-۳): محاسبه‌ی جذب سطحی و درصد آن بر روی نانوذرات $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ تهیه شده در آب خالص به روش رفلاکس به مدت دو ساعت برای جذب متیلن بلو.....	۹۵

فصل اول

مقدمه

## ۱-۱- مقدمه

با افزایش آگاهی نسبت به خطرات آلاینده‌ها و همچنین سخت‌تر شدن مقررات زیست‌محیطی مربوط به آن‌ها و عدم دسترسی کافی به آب تمیز و بهداشتی، کوشش‌های زیادی در جهت حذف یا کاهش آن‌ها صورت گرفته است. وجود آلودگی هوا که ناشی از به کار بردن سوخت‌ها در صنایع و موتور اتومبیل‌ها و سوزاندن زباله‌هاست و نیز آلاینده‌های سمی در آب‌های سطحی و زیرزمینی که منشأ آن‌ها پساب صنایع و فاضلاب‌های خانگی است نیاز ضروری به تحقیقات گسترده برای تجزیه‌ی کامل آن‌ها و یا دست‌کم کاهش مقدارشان و تبدیل آن‌ها به موادی با سمیت کمتر را آشکار می‌کند [۹]. از این-رو کنترل آلاینده‌ها بزرگترین دغدغه‌ی صنایع مختلف به شمار می‌رود [۱۰]. چراکه این پساب‌ها منبع مهمی در آلودگی محیط زیست هستند. در سال‌های اخیر، یافتن روشی مفید برای تصفیه‌ی فاضلاب‌ها مورد توجه بسیاری از محققین بوده است. استفاده از روش فتوکاتالیز<sup>۱</sup> برای پاک‌سازی هوا و تصفیه‌ی آب و فاضلاب که تشکیل یک سری فرآیندهایی به نام فناوری‌های اکسیداسیون پیشرفته<sup>۲</sup> (AOTs) می‌دهند، بیشتر از همه مورد توجه قرار گرفته است. در روش فتوکاتالیز ناهمگون، استفاده از نیمه‌هادی<sup>۳</sup>‌های پودری همچون  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$  و... جهت تخریب آلاینده‌هایی همچون فنل‌ها، ترکیبات آزو و هالوژن‌دار، آفت‌کش‌ها و... روش قابل قبول و مفیدی بوده و موفقیت‌هایی در این زمینه به دست آمده است [۱۱ و ۱۲]

---

1- Photocatalysis

2- Advanced Oxidation Technologies

3- Semiconductor



## ۲-۱- فتوکاتالیز

فتوکاتالیز زمینه‌ای است که انجام تحقیقات کاربردی و تئوری بر روی آن در حال رشد است. روش

فتوکاتالیز دربرگیرنده دو تکنیک با شیوه‌ی عمل متفاوت است:

۱- فتوشیمی، که در آن انرژی با تابش فراهم می‌شود.

۲- کاتالیزکردن که بر سرعت واکنش اثر می‌گذارد [۱۳].

کاتالیزکردن اشاره به فرآیندی دارد که به وسیله آن یک ماده (کاتالیزور) واکنشی را که از لحاظ

ترمودینامیکی مطلوب و از لحاظ سینتیکی آهسته است، سرعت می‌بخشد و در پایان هر چرخه‌ی

کاتالیزی، کاتالیزور به طور کامل، بدون تخریب بازیافت می‌شود [۱۴]. هنگامی که فوتون در این فرآیند

وارد شود، آن را فتوکاتالیز گویند. کاتالیزور بسته به مکانیسم واکنش نوری می‌تواند از طریق برهم‌کنش با

ترکیب اولیه در حالت پایه یا در حالت برانگیخته و یا با محصول نوری اولیه، باعث تسریع واکنش گردد

[۱۵]. به طور کلی فرآیندهای فتوکاتالیزوری در دو محیط هتروژن و هموژن انجام می‌شوند. وجه اشتراک

آن‌ها در وجود نور و کاتالیزور و تفاوت آن‌ها از نظر محیط عمل و مکانیسم انجام واکنش‌هاست.

اتحادیه‌ی بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (IUPAC)، دو تعریف مربوط به دو فرآیند متفاوت را

پیشنهاد کرده‌اند [۱۶]:

۱- واکنشی که نیازمند جذب نور توسط ترکیب اولیه یا کاتالیزور است، که به آن فتوکاتالیز گویند.

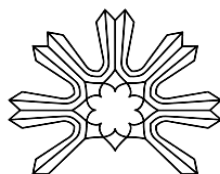
۲- واکنشی که نیازمند جذب نور برای تولید کاتالیزور است، که از آن، کاتالیزکردن به کمک نور<sup>۱</sup> یاد

می‌شود.

این پیشنهاد مورد قبول تمام شیمیدان‌ها نمی‌باشد ولی به طور کلی در بر گیرنده‌ی همه زمینه‌های

هموژنی، تثبیت شده<sup>۲</sup>، هتروژنی و بیولوژیکی همراه با کاربردهای عملی است.

<b>Surname:</b> Barjasteh-Moghaddam Roshtkhari	<b>Name:</b> Mohammad
<b>Title of thesis:</b> Prepration and investigation of photocatalytic activity of ZnO nanostructures doped with cadmium and manganese cations	
<b>Supervisor:</b> Dr. Aziz Habibi–Yangjeh	
<b>Graduate Degree:</b> Master of Science (M.S c.) <b>specialty:</b> Physical Chemistry <b>University:</b> Mohaghegh Ardabili <b>Faculty :</b> Department of Applied Chemistry <b>Graduation date:</b> 25.12.2010	<b>Major:</b> Chemistry     <b>Number of pages:</b> 122
<b>Keywords:</b> Zinc oxide, $(\text{ZnO})_{1-x}[\text{Cd}(\text{OH})_2]_x$ , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ , ZnS, RTIL, Hydrothermal, Photocatalysis, methylene blue, Nanoparticle.	
<p><b>Abstract:</b></p> <p>Many industries have been widely used dyes and pigments for various purposes and their effluents can cause environmental pollution. Therefore, it is necessary to find an effective method in order to remove dyes. Advanced oxidation processes are interesting technique for treatment of the pollutions. In this thesis <math>(\text{ZnO})_{1-x}[\text{Cd}(\text{OH})_2]_x</math>, <math>\text{Cd}(\text{OH})_2</math> and <math>\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}</math> nanoparticles were produced by the Hydrothermal method. The prepared samples were characterized by powder X- ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy Ultra Violet Visible (UV-Vis) and Fourier transform infrared (FT-IR) techniques. Also, photocatalytic degradation of methylene blue was studied by these nanoparticles. Nanoparticles of <math>(\text{ZnO})_{0.8}[\text{Cd}(\text{OH})_2]_{0.2}</math> prepared by refluxing for 4 h have greatest exhibit highest photocatalytic activity among the prepared samples. Increasing photocatalytic activity was attributed to the trapping of charge carriers and existing absorption tail in visible region. The <math>\text{Cd}(\text{OH})_2</math> nanoparticles show a blue shift (about 0.74 eV) which can be attributed to quantum confinement effect. The nanostructures prepared by 4 h refluxing have higher activity relative to the other refluxing times. Moreover, observed first-order rate constant of the reaction decreases with calcination temperature. Photocatalytic activity of <math>\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}</math> nanoparticles prepared by refluxing for 2 h demonstrates better results. In order to compare the results, Nanoparticles of ZnS were prepared in presence of the RTIL and water and Influence of various operational parameters on the photodegradation reaction was investigated.</p>	



University of Mohaghegh  
Ardabili

**Preparation and investigation of photocatalytic activity for ZnO  
doped with cadmium and manganese cations**

**By**

**Mohammad Barjasteh-Moghaddam**

**Thesis**

**SUBMITTED TO THE GRADUATE STUDIES FOR THE  
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE (M. Sc.)**

**IN**

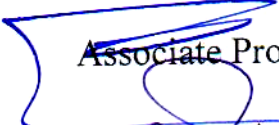
**PHYSICAL CHEMISTRY**

**University of Mohaghegh Ardabili**

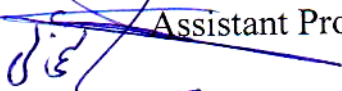
**ARDABIL – IRAN**

**Evaluated and approved by thesis commiutee as: *Excellent***


A. Habibi-Yangjeh, Ph.D.,

  
Associate Prof. of Chemistry (Chairman)

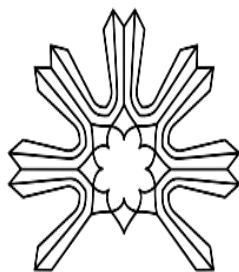
A. N. Shamkhali, Ph.D.,

  
Assistant Prof. of Chemistry

M. Khodadadi-Moghaddam, Ph.D.,

  
Assistant Prof. of Chemistry

December – 2010



**University of Mohaghegh  
Ardabili**

**Department of Applied Chemistry**

**Preparation and investigation of photocatalytic activity of  
ZnO nanostructures doped with cadmium and  
manganese cations**

**By:**

Mohammad Barjasteh-Moghaddam Roshtkhari

**Supervisor:**

Dr. Aziz Habibi-Yangjeh

**University of Mohaghegh Ardabili**

**December 2010**