



Synthesis of ZnO-ZnS Nanocomposite and its Application in Photocatalytic Degradation of Azo Dye

K. Kalantari^{1*}, E. Asgari²

1- Assistant Professor of Chemical Engineering, University of Zanjan

2- Assistant Professor of Chemistry, Boroujerd Branch, Islamic Azad University

E-mail: k.kalantari@znu.ac.ir

Abstract

ZnO-ZnS nanocomposite was synthesized by sol-gel method with thiourea precursor. Nanocomposite properties were evaluated by XRD, SEM, FTIR and UV-vis DRS. XRD and FTIR results confirmed the presence of the crystalline structure of ZnO and ZnS in the nanocomposite. SEM analysis confirmed the synthesis of photocatalyst in nanometer dimensions. The fabrication of nanocomposite increased the light absorption efficiency compared to pure ZnO and the band gap of ZnO-ZnS photocatalyst decreased to 3 eV. ZnO-ZnS nanocomposite was investigated for the photocatalytic degradation of direct red 80 (DR80) under ultraviolet light irradiation. The DR80 degradation reached 98.76% after 60 minutes irradiation, which is 40% higher than that of ZnO nanoparticles. Reducing the band gap of nanocomposite and proper charge transfer in the created heterojunction caused a significant increase in the photocatalytic activity. A mechanism for the ZnO-ZnS nanocomposite performance was presented. Stability of nanocomposite was evaluated after 4 times of recycling.

Received: 8 September 2022

Accepted: 5 December 2022

Page Number: 98-109

Keywords:

Photocatalyst,
ZnO-ZnS Nanocomposite,
Photocatalytic Degradation,
Azo Dye

Please Cite this Article Using:

Kalantari, K., & Asgari, E. (2023). Synthesis of ZnO-ZnS Nanocomposite and its Application in Photocatalytic Degradation of Azo Dye, *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(129), 78-97, [In Persian].



DOI: 10.22034/ijche.2022.361210.1236



DOR: 20.1001.1.17355400.1402.22.129.9.4



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

سنتر نانو کامپوزیت ZnO-ZnS و کاربرد آن در تخریب فتوکاتالیستی رنگ آزو

کاوه کلانتری^{۱*}، الهام عسگری^۲

۱- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه زنجان

۲- استادیار شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بروجرد

پیام نگار: k.kalantari@znu.ac.ir

چکیده

نانوکامپوزیت ZnO-ZnS به روش سل-ژل با پیش‌سازنده تیواوره سنتز شد. ویژگی‌های نانوکامپوزیت با ترفندهای FTIR SEM XRD و UV-Vis DRS ارزیابی شدند. نتایج آنالیزهای XRD و FTIR حضور ساختار بلورین ZnO و ZnS را در نانوکامپوزیت نشان دادند. آنالیز SEM سنتز فتوکاتالیست را در ابعاد نانومتری تأیید کرد. ساخت نانوکامپوزیت موجب افزایش بازده جذب نور در مقایسه با اکسید روی شد و باند گپ فتوکاتالیست ZnO-ZnS به ۳ eV کاهش یافت. نانوکامپوزیت ZnO-ZnS برای تخریب فتوکاتالیستی رنگ آزو تحت تابش نور فرابنفش بررسی شد. میزان تخریب DR80 بعد از ۶۰ دقیقه تابش نور به ۹۸/۷۶ درصد رسید که ۴۰ درصد بیشتر از تخریب با نانوذرات ZnO است. کاهش باند گپ نانوکامپوزیت و انتقال بار مناسب در پیوند ناهمگون ایجاد شده باعث افزایش قابل توجه فعالیت فتوکاتالیستی سازوکاری برای عمل‌کرد نانوکامپوزیت ZnO-ZnS ارائه شد. پایداری نانوکامپوزیت بعد از ۴ مرتبه استفاده مجدد ارزیابی شد.

کلیدواژه‌ها:

فتوکاتالیست،
نانوکامپوزیت ZnO-ZnS،
تخریب فتوکاتالیستی،
رنگ آزو

* زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

کلانتری، کاوه، و عسگری، الهام. (۲۰۲۳). سنتر نانو کامپوزیت ZnO-ZnS و کاربرد آن در تخریب فتوکاتالیستی رنگ آزو. نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۲(۱۲۹)، ۹۸-۱۰۹.

۱. مقدمه

آلودگی محیط‌زیست با رشد سریع صنایع مدرن به‌طور فزاینده‌ای شدیدتر شده است [۱]. آب به‌عنوان یک ماده لازم و ارزشمند برای حیات، بسیار مهم است. پساب‌های صنعتی تولیدشده در صنایع نساجی شامل انواع مختلف رنگ و سایر آلاینده‌های آلی و معدنی است. ورود پساب‌های صنایع مختلف به محیط باعث بروز مشکلات زیست‌محیطی می‌شود. سالانه بیش از ۷۰۰۰۰۰ تن رنگ برای صنایع مختلف در سراسر جهان مورد نیاز است که حدود نیمی از آن را رنگ‌های آزو تشکیل می‌دهند. وجود رنگ‌های سمی در پساب صنایع حتی در مقادیر کم می‌تواند مشکلات جدی برای گیاهان، حیوانات و سلامت انسان‌ها در پی آورد. مقاومت در برابر تجزیه زیست‌شناختی رنگ‌های آزو باعث می‌شود که این پساب‌های رنگی بسیار سمی و سرطان‌زا بدون تصفیه مناسب، خطرهای چشم‌گیری را برای زیست‌بوم و موجودات زنده به همراه داشته باشند [۲-۴]. از این رو، توسعه روش‌های پایدار و کارآمد برای تخریب رنگ‌های آلی موجود در پساب‌های صنعتی با تولید حداقل محصولات جانبی نظر محققان را به خود معطوف داشته است.

تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف رنگ‌های موجود در پساب به کار برده شده که می‌توان از فناوری‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی نام برد [۵-۷]. در این میان، فرایندهای تخریب فتوکاتالیستی به دلیل برتری‌هایی مانند شرایط عملیاتی ملایم، امکان بهره‌گیری از انرژی نور خورشید و تولید محصولات بی‌ضرر (آب و دی‌اکسید کربن) چشم‌اندازهای مناسبی را برای کاربرد صنعتی نشان می‌دهد و محققان بدان به‌عنوان یک فرایند سبز توجهی ویژه دارند [۸،۹]. مطالعات متعددی پیرامون استفاده از نیمه‌هادی‌ها مانند اکسید تیتانیوم (TiO_2)، اکسید روی (ZnO)، اکسید زیرکونیوم (ZrO_2)، سولفید روی (ZnS)، اکسید تنگستن (WO_3)، کادمیوم سولفید (CdS)، بیسموت تنگستات (Bi_2WO_6) و غیره در فرایندهای تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی پساب‌های صنعتی انجام شده است [۱۰،۱۱]. در میان فتوکاتالیست‌های مذکور، ZnO به دلیل بهای کم، مقاومت در برابر نور و خوردگی شیمیایی، توانایی جذب گسترده وسیعی از امواج الکترومغناطیس و ناسمی بودن در تخریب بسیاری از آلاینده‌های آلی به‌عنوان فتوکاتالیست دوستدار محیط زیست مطالعه شده است [۱۲،۱۳]. با وجود این‌که بازدهی کوانتومی ZnO

تحت تابش نور فرابنفش نسبتاً زیاد است، اما باند گپ زیاد آن (3.37 eV) جذب نور را محدود می‌کند. از سویی دیگر نرخ جذب مجدد الکترون-حفره در ZnO بالاست که باعث کاهش فعالیت فتوکاتالیستی آن می‌شود [۱۴،۱۵]. برای رفع مشکلات فوق، روش‌های مختلفی به کار گرفته می‌شود. دوپ اکسید روی با فلزات (مانند Mn ، Ni ، Fe و غیره) و یا نافلزها (مانند N ، C ، S و غیره) یکی از روش‌هاست. ورود فلزها و یا نافلزها به ساختار ZnO باعث افزایش توانایی جذب نور، انتقال ناحیه جذب از فرابنفش به سمت ناحیه نور مرئی و یا کاهش امکان جذب مجدد الکترون و حفره‌های تولیدشده می‌شوند که می‌تواند منجر به افزایش فعالیت فتوکاتالیستی شود [۱۶-۱۸]. ساخت نانوکامپوزیت روش دیگری است که برای اصلاح خواص ZnO طرفدار پیدا کرده است. ساخت نانوکامپوزیت ZnO با نیمه‌هادی‌ها روش مؤثری است که می‌تواند به جداسازی جفت الکترون-حفره تولیدشده در اثر تابش نور و اصلاح توانایی جذب نور کمک کند و بازده عمل‌کردی فتوکاتالیستی افزایش دهد [۱۹]. ساخت و کاربرد نانوکامپوزیت‌های فتوکاتالیستی مانند ZnO-TiO_2 ، ZnO-SnO_2 ، $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ ، ZnO-TiO_2 ، $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ ، ZnO-CuO و غیره به‌منظور حذف آلاینده‌های آلی گزارش شده است [۲۰-۲۴]. ZnS با باند گپ 3.7 eV به دلیل سمی نبودن، پایداری شیمیایی، داشتن سرعت بالای تولید جفت الکترون-حفره تحت تابش نور فرابنفش و ظرفیت کاهش بالای الکترون‌های ایجادشده، برای ساخت نانوکامپوزیت ZnO-ZnS جلب توجه می‌کند [۲۵،۲۶]. نانوکامپوزیت‌های ZnO-ZnS با ریختمان‌های مختلف به دلیل خواص وابسته به اندازه ذرات و ریخت‌شناسی آن‌ها و هم‌چنین خواص نوری و فتوکاتالیستی مطلوب برای حذف آلاینده‌های آلی موجود در پساب‌های صنعتی گزینه مناسبی به‌نظر می‌رسند [۲۷،۲۸]. سند^۱ و همکارانش از نانوکامپوزیت ZnS@ZnO برای تخریب رنگزای متیلن بلو و آئوزین تحت تابش نور فرابنفش استفاده کردند. میزان تخریب رنگزای متیلن بلو و آئوزین بعد از ۱۲۰ دقیقه تابش به ترتیب به ۸۸ و ۹۵ درصد رسید [۲۸]. ما^۲ و همکارانش نانوکامپوزیت ZnO-ZnS را از پیش‌سازنده ZnS با عملیات حرارتی سنتز کردند. نانوکامپوزیت تولیدی به‌منظور تخریب فتوکاتالیستی رنگزای متیلن بلو به کار گرفته شد. نتایج نشان داد که

1. Sanad
2. Ma

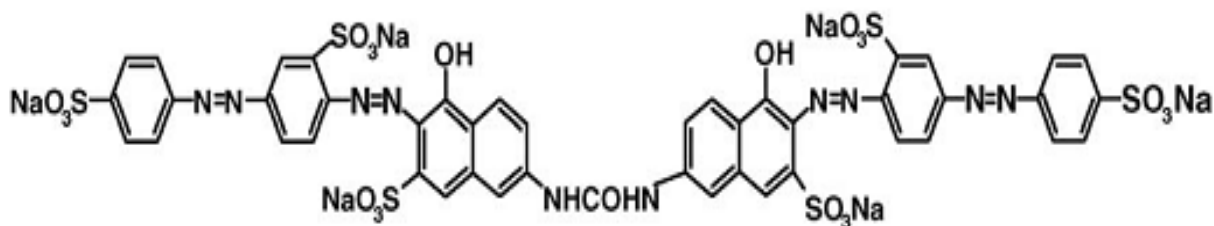
۲. بخش تجربی

۱-۲ مواد و دستگاه‌ها

استات روی دو آبه $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ و تیواوره $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)$ به‌عنوان پیش‌سازنده، مونو اتانول آمین و ایزوپروپیل الکل به‌ترتیب به‌عنوان پایدارکننده و حلال از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. کلیه مواد بدون عملیات خالص‌سازی استفاده شدند. برای بررسی تشکیل فازهای بلوری در نانومواد سنتز شده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد که با دستگاه XRD مدل Bruker D8 انجام شد. طیف‌های به‌دست‌آمده در محدوده 2θ ، ۲۰ تا ۸۰ درجه بررسی شدند. به‌منظور بررسی ریخت‌شناسی سطح فتوکاتالیست‌های سنتز شده، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips XL30 به‌کار رفت. برای تعیین ساختار شیمیایی فتوکاتالیست‌های سنتز شده از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. آنالیزها با دستگاه طیف‌سنج مدل Nexus 670 ساخت شرکت Thermo-Nicolet انجام شد. برای بررسی خواص نوری فتوکاتالیست‌ها آنالیز طیف‌سنجی بازتابش انتشاری فرابنفش-مرئی (UV-vis DRS) به‌کار برده شد. میزان جذب نوری فتوکاتالیست در طول موج‌های ۹۰۰-۳۰۰ nm با این آنالیز مشخص می‌شود. این آنالیز به‌وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر فرابنفش-مرئی مدل Cary-50 ساخت شرکت Varian انجام شد. از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis ساخت شرکت شیمادزو برای تعیین غلظت DR80 در فرایند تخریب فتوکاتالیستی استفاده شد.

بعد از ۱۲۰ دقیقه تابش میزان تخریب ۴۶ درصد و نهایتاً بعد از ۲۱۰ دقیقه تابش میزان تخریب نهایی ۹۶ درصد بود [۲۹]. سنتز نانوکامپوزیت ZnO-ZnS با خواص نوری مناسب چالشی است که پیش روی محققان قرار دارد. روش‌های مختلفی برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها گزارش شده است که می‌توان به روش هیدروترمال، سنتز احتراقی محلول، عملیات حرارتی، سل-ژل و غیره اشاره کرد [۲۹، ۳۰]. روش سل-ژل به دلیل برتری‌هایی مانند هزینه تجهیزات کم‌تر، توزیع یکنواخت اندازه نانوذرات، کنترل ساده شرایط واکنش، دمای پایین‌تر سنتز و خواص ویژه محصول نهایی نسبت به سایر روش‌های سنتز فتوکاتالیست‌ها نظر محققان را جلب کرده است [۳۱، ۳۲].

رنگ آزو محلول در آب است و معمولاً در صنایع نساجی استفاده می‌شود. این رنگ‌زا بسیار سمی است و دارای اثرات نامطلوبی مانند حساسیت‌زایی و جهش‌زایی است. حضور آن در پساب صنایع می‌تواند برای موجودات آبی و انسان‌ها بسیار خطرناک باشد [۳۳]. ساختار شیمیایی رنگ‌زای DR80 در شکل (۱) نشان داده شده است. براساس مطالعات تاکنون گزارشی مبنی بر کاربرد نانوکامپوزیت ZnO-ZnS در تخریب رنگ‌زای DR80 مشاهده نشده است. در این پژوهش نانوذرات ZnO و نانوکامپوزیت ZnO-ZnS به روش سل-ژل به کمک تیواوره به‌عنوان منبع گوگرد سنتز شدند. ساختار بلورین، ریخت‌شناسی سطح و خواص نوری نانومواد سنتز شده مطالعه شد. به‌منظور بررسی فعالیت نانوفتوکاتالیست‌های سنتز شده، تخریب فتوکاتالیستی DR80 تحت تابش نور فرابنفش بررسی شد. سازوکاری برای عمل‌کرد نانوفتوکاتالیست در تخریب DR80 مطرح شد. پایداری نانوکامپوزیت سنتز شده در تخریب فتوکاتالیستی رنگ‌زا بررسی شد.



شکل ۱. ساختار شیمیایی DR80.

Figure 1. The chemical structure of DR80.

۲-۲ سنتز نانوفتوکاتالیست‌ها

نانوکامپوزیت ZnO-ZnS به روش سل-ژل با پیش‌سازنده استات روی و تیواوره سنتز شدند. ابتدا ۳۲۹ mg استات روی دو آبه در ایزوپروپیل الکل حل شد. سپس در حالی که محلول هم‌زده می‌شد ۱۱۴ mg تیواوره به آرامی به آن اضافه شد. در ادامه مونواتانول آمین اضافه شد و محلول به مدت ۱ ساعت در دمای 60°C به شدت هم‌زده شد. مخلوط حاصل به مدت ۴۸ ساعت بیات و سپس در آن خشک شد. نهایتاً محصول به دست آمده به مدت ۱ ساعت در دمای 500°C کلسینه شد. پودر به دست آمده نانوکامپوزیت ZnO-ZnS نامیده شد. نانوذرات اکسید روی نیز به روش فوق بدون اضافه کردن تیواوره سنتز شدند.

۳-۲ بررسی عمل کرد فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت

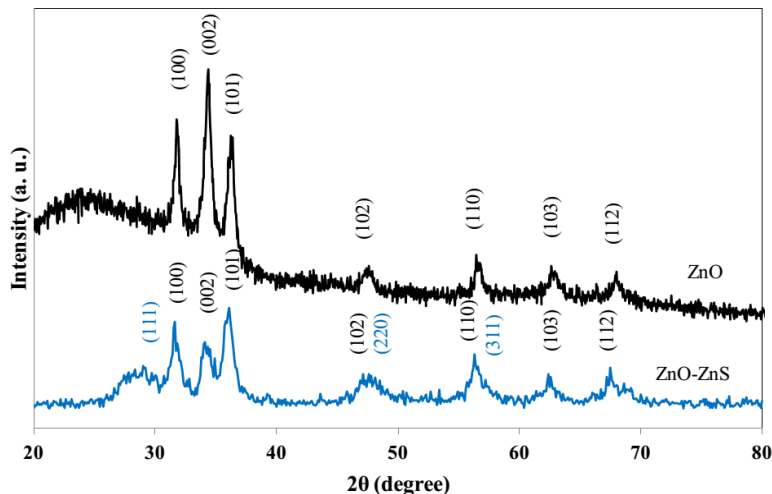
برای بررسی فعالیت نانوفتوکاتالیست‌های سنتز شده در تصفیهٔ پساب نساجی، محلول رنگزای DR80 با غلظت ۱۵ mg/L به عنوان پساب مدل تهیه شد. برای انجام آزمایش‌ها از یک راکتور ناپیوسته به حجم ۱۰۰ mL از جنس پیرکس استفاده شد. راکتور مجهز به یک ژاکت آب خنک‌کننده برای کنترل دما بود. از ۵۰ mL از پساب به همراه نانوفتوکاتالیست با میزان بارگذاری ۱/۵ g/L به راکتور افزوده شد. از ۲ لامپ فرابنفش با توان ۸ وات به عنوان منبع نور فرابنفش در بالای راکتور استفاده شد. راکتور در دمای 25°C تنظیم شد. فرایند حذف فتوکاتالیستی در دو فاز انجام می‌شود که عبارت‌اند از فاز تعادل

جذب- دفع و فاز واکنش. در فاز اول مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در حضور فتوکاتالیست در تاریکی هم‌زده می‌شود تا به تعادل جذب- دفع دست یابد و در فاز بعدی تحت تابش نور فرابنفش و ورود هوا به عنوان منبع اکسیژن قرار می‌گیرد. در بازه‌های زمانی مناسب از مخلوط واکنش با سرنگ نمونه‌گیری شد و بعد از جداسازی فتوکاتالیست با دستگاه سانتیفریوژ، میزان حذف رنگزا به کمک دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis حساب شد. غلظت رنگزای DR80 در زمان شروع تابش نور با C_0 (غلظت اولیه) و در زمان‌های دلخواه با C بیان می‌شوند.

۳. نتایج و بحث

۳-۱ مشخصه یابی فتوکاتالیست‌ها

به منظور شناخت ساختار بلوری نانوفتوکاتالیست‌های سنتز شده، آنالیز XRD انجام شد. شکل (۲) نشان دهندهٔ طیف XRD نمونه‌های ZnO و ZnO-ZnS است. پیک‌های مشخص شده در طیف XRD نمونهٔ ZnO می‌توانند به صفحات بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳) و (۱۱۲) نسبت داده شوند که نشان از تشکیل فاز بلوری و رتزیست شش ضلعی اکسید روی دارد (JCPDS card No. 36-1451). نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات ZnO سنتز شده بلورینه هستند و خلوص بالایی دارند. در طیف XRD مربوط به نانوکامپوزیت ZnO-ZnS مشاهده می‌شود که شدت پیک‌ها کمی کاهش یافته است. پیک‌های مشخص شده در زاویه‌های

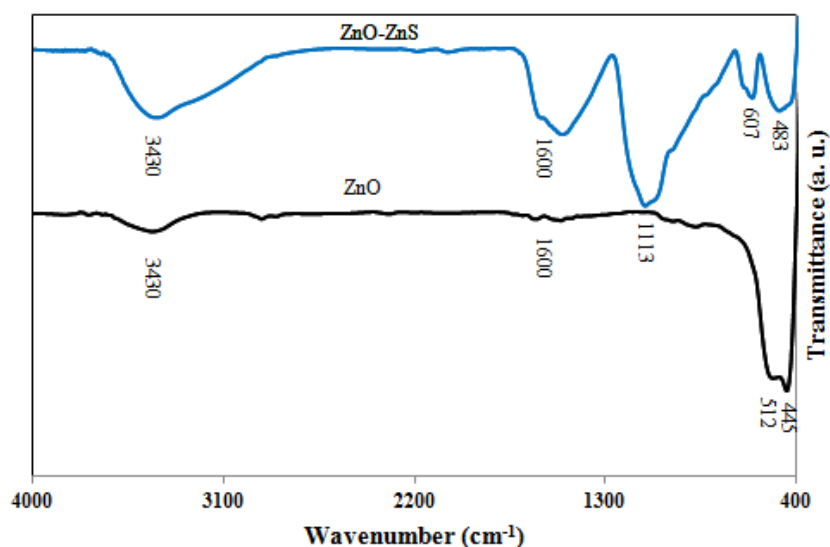


شکل ۲. تصویر XRD فتوکاتالیست‌های ZnO و ZnO-ZnS.

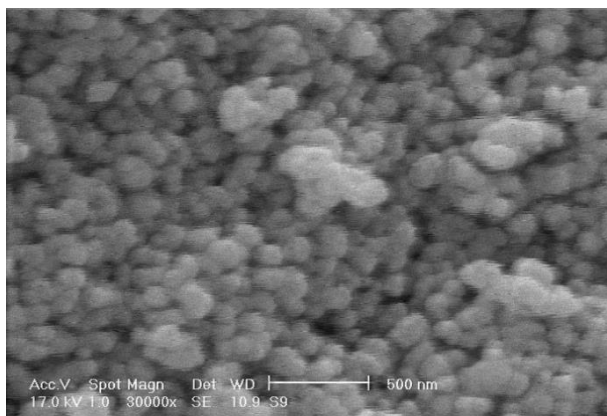
Figure 2. XRD patterns of ZnO and ZnO-ZnS photocatalyst.

مقایسه با نانوذرات ZnO کاهش می‌یابد که علت آن را می‌توان به ورود سولفید روی به ساختار کامپوزیت نسبت داد. پیک مشاهده شده در تمامی نمونه‌ها در محدوده 3430 cm^{-1} مربوط به پیوند O-H موجود در آب است که نشان‌دهنده حضور گروه‌های هیدروکسیل در سطح نانوفتوکاتالیست‌های ساخته شده است. در نانوکامپوزیت سنتز شده این پیک بزرگ‌تر و گسترده‌تر است که می‌تواند نشان از جذب بیشتر آب در سطح نمونه باشد. علاوه بر این، پیک‌های ملاحظه شده در محدوده 1600 cm^{-1} مربوط به پیوند O-H موجود در مولکول‌های آب جذب شده در سطح کاتالیست‌های ZnO و ZnO-ZnS است [۳۹]. وجود گروه‌های هیدروکسیل در سطح فتوکاتالیست، تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل را در فرایند فتوکاتالیستی تحت تابش نور تسهیل می‌کنند. ریختمان فتوکاتالیست‌ها یکی از مشخصه‌های مؤثر بر عملکرد آنهاست. شکل (۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فتوکاتالیست سنتز شده ZnO-ZnS را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در تصویر پیداست، نمونه سنتز شده از نانوذرات کروی شکل تشکیل شده‌اند. اندازه نانوذرات در محدوده ۷۰-۳۰ نانومتر تعیین شدند. تجمع اندک ذرات می‌تواند ناشی از کشش بین سطحی در کامپوزیت باشد.

$31/6^\circ$ ، $34/1^\circ$ ، $36/1^\circ$ ، $47/1^\circ$ ، $56/3^\circ$ ، $62/4^\circ$ ، $67/5^\circ$ و $68/6^\circ$ مربوط به حضور اکسید روی در فاز بلوری ورتزیت شش‌ضلعی در ساختار نانوکامپوزیت هستند (JCPDS card No. 36-1451). از سویی دیگر پیک‌های موجود در زاویه‌های 29° ، $47/6^\circ$ و $56/8^\circ$ نشان از حضور سولفید روی با فاز بلوری مکعبی در نانوکامپوزیت ZnO-ZnS دارند که مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰) و ZnS (۳۱۱) است (JCPDS card No. 05-0566) [۳۶-۳۴]. عدم وجود پیک‌های اضافی به دلیل نبود فازهای دیگر است که نشان می‌دهد نانوکامپوزیت ZnO-ZnS سنتز شده متشکل از اکسید روی و سولفید روی است. شکل (۳) طیف FTIR نمونه‌های ZnO و ZnO-ZnS را در محدوده 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در نمونه ZnO در عدد موج‌های 445 cm^{-1} و 512 cm^{-1} مربوط به پیوند Zn-O هستند و تشکیل اکسید روی را تأیید می‌کنند [۳۷]. در طیف FTIR نانوکامپوزیت ZnO-ZnS پیک‌های بیشتری مشاهده می‌شود. پیک مشاهده شده در عدد موج 483 cm^{-1} مربوط به پیوند Zn-O است که نشان از حضور اکسید روی دارد. پیک‌های مربوط به عدد موج‌های 607 cm^{-1} و 1113 cm^{-1} مربوط به پیوند Zn-S هستند و نشان از تشکیل ZnS در ساختار نانوکامپوزیت دارند [۳۸]. مشاهده می‌شود که شدت پیک‌های مشخصه Zn-O در نمونه ZnO-ZnS



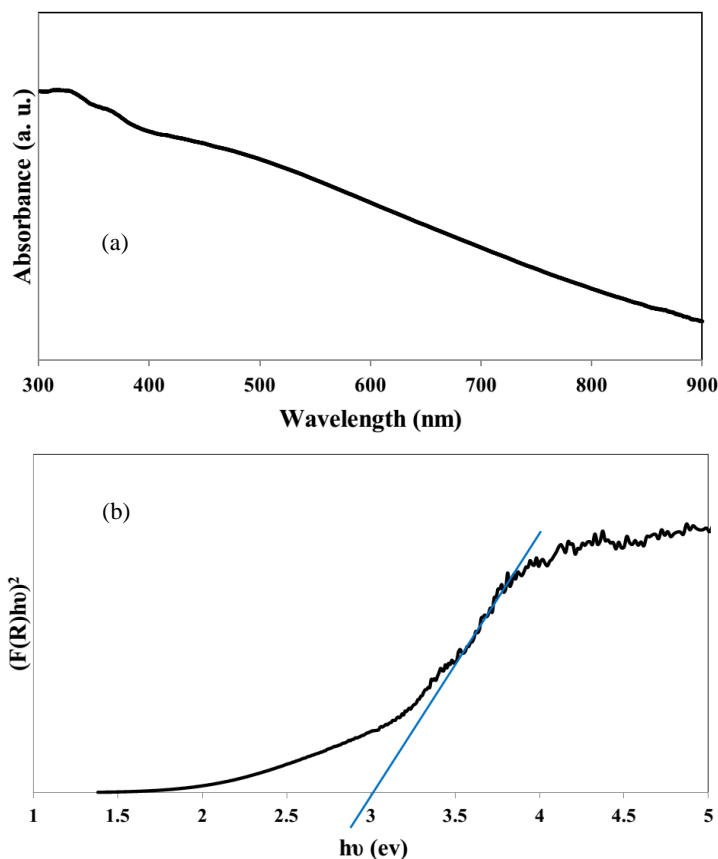
شکل ۳. طیف FTIR نمونه‌های ZnO و ZnO-ZnS
Figure 3. FTIR spectra of ZnO and ZnO-ZnS samples.



شکل ۴. تصویر SEM نانوکامپوزیت ZnO-ZnS.

Figure 4. SEM image of ZnO-ZnS nanocomposite.

خواص جذب نوری نانوفتوکاتالیست سنتز شده به عنوان یک مؤلفه مهم در تعیین فعالیت فتوکاتالیستی آن بررسی شد. میزان جذب نوری نانوکامپوزیت ZnO-ZnS در طول موج‌های بین ۳۰۰ تا ۹۰۰ nm در شکل (۵) - (a) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که توانایی جذب نور در نانوکامپوزیت از ناحیه فرابنفش به ناحیه مرئی گسترده شده است.



شکل ۵. (a) طیف UV-vis DRS نانوکامپوزیت ZnO-ZnS، (b) نمودار تابع کوبلکا-مانک بر حسب انرژی فوتون برای نانوکامپوزیت ZnO-ZnS.

Figure 5. (a) UV-vis DRS of ZnO-ZnS nanocomposite, (b) plot of the Kubelka-Munk function against the photon energy of ZnO-ZnS nanocomposite.

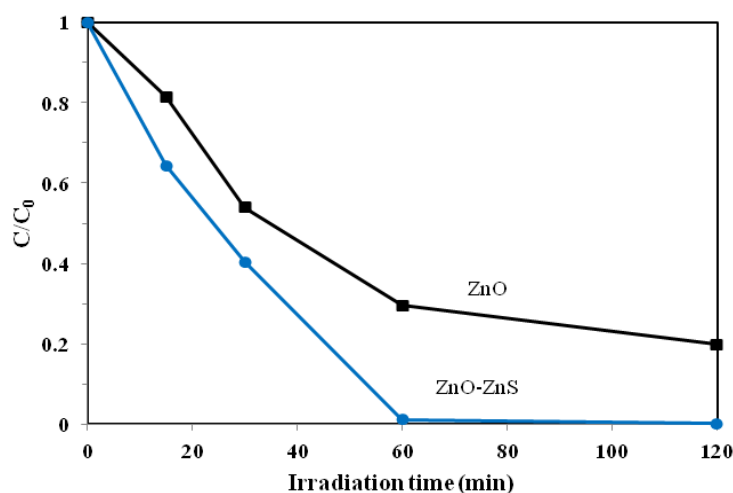
به مقدار نامحسوسی تخریب می‌شود؛ بنابراین آزمایش‌های انجام‌شده در حضور نانوفتوکاتالیست‌ها و تحت تابش نور فرابنفش بیانگر فعالیت فتوکاتالیستی نانومواد سنتز شده در تخریب رنگزای DR80 است. فعالیت فتوکاتالیست‌های ZnO و ZnO-ZnS در تخریب رنگزای DR80 در طول ۱۲۰ دقیقه تابش نور در شکل (۶) نشان داده شده‌است. نتایج نشان می‌دهد که میزان تخریب رنگزای DR80 به وسیله نانوکامپوزیت ZnO-ZnS بسیار بیشتر از نانوذرات ZnO است. بعد از ۶۰ دقیقه تابش نور فرابنفش درصد تخریب رنگزای DR80 با استفاده از نانوفتوکاتالیست‌های ZnO و ZnO-ZnS به ترتیب به ۷۰/۴۶ و ۹۸/۷۶ درصد رسید. این نشان از فعالیت فتوکاتالیستی بسیار بالاتر نانوکامپوزیت ZnO-ZnS در مقایسه با نانوذرات ZnO دارد.

فعالیت فتوکاتالیستی بالای نانوکامپوزیت ZnO-ZnS را می‌توان به ایجاد پیوند ناهمگون^۱ در نانوکامپوزیت و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن نسبت داد. انرژی باند گپ کم نانوکامپوزیت در مقایسه با اکسید روی و سولفید روی خالص باعث می‌شود که نانوکامپوزیت با دریافت انرژی کمتر برانگیخته شود که منجر به افزایش بهره‌ استفاده از انرژی تابشی می‌شود. لذا میزان تولید جفت‌های الکترون-حفره تحت تابش نور افزایش می‌یابد. تحت تابش نور ZnO و ZnS موجود در نانوکامپوزیت برانگیخته می‌شوند و جفت‌های

انرژی باند گپ نانوکامپوزیت سنتز شده با روش تاک با رسم نمودار $(F(R)hv)^2$ برحسب انرژی فوتون (hv) حساب می‌شود. در رابطه بالا h ثابت پلانک و ν فرکانس تابش است. تابع $F(R)$ براساس تئوری کوبلکا-مانک به صورت $F(R)=(1-R)^2/2R$ تعریف می‌شود که R مبین بارتابش است. انرژی باند گپ با برون‌یابی بخش خطی منحنی $(F(R)hv)^2$ به سمت محور انرژی فوتون حساب می‌شود [۴۰]. شکل (۵-ب) نمودار تغییرات تابع $(F(R)hv)^2$ را برحسب انرژی فوتون نشان می‌دهد. انرژی باند گپ نانوکامپوزیت ZnO-ZnS برابر با ۳ eV حساب شد. انرژی باند گپ نانوذرات ZnO در حدود ۳/۳ eV است [۴۱]. کاهش باند گپ نانوکامپوزیت در مقایسه با نانوذرات اکسید روی با افزایش جذب نور در نانوکامپوزیت و انتقال ناحیه جذب از فرابنفش به مرئی همراه است. علت کاهش باند گپ و افزایش جذب نور در نانوکامپوزیت ZnO-ZnS را می‌توان به حضور نقصان‌ها در ساختار بلوری آن نسبت داد [۴۲]. لذا انتظار می‌رود که نانوکامپوزیت فعالیت فتوکاتالیستی مناسبی را تحت تابش نور از خود نشان دهد.

۳-۲ فعالیت فتوکاتالیستی

رنگ آزو بدون حضور کاتالیست، تحت تابش نور فرابنفش بررسی شد. نتایج نشان داد که رنگزای DR80 تحت تابش نور فرابنفش



شکل ۶. نمودار تخریب رنگزای DR80 به کمک نانوفتوکاتالیست‌های ZnO و ZnO-ZnS.

Figure 6. Plot of DR80 dye degradation using ZnO and ZnO-ZnS nanophotocatalysts.

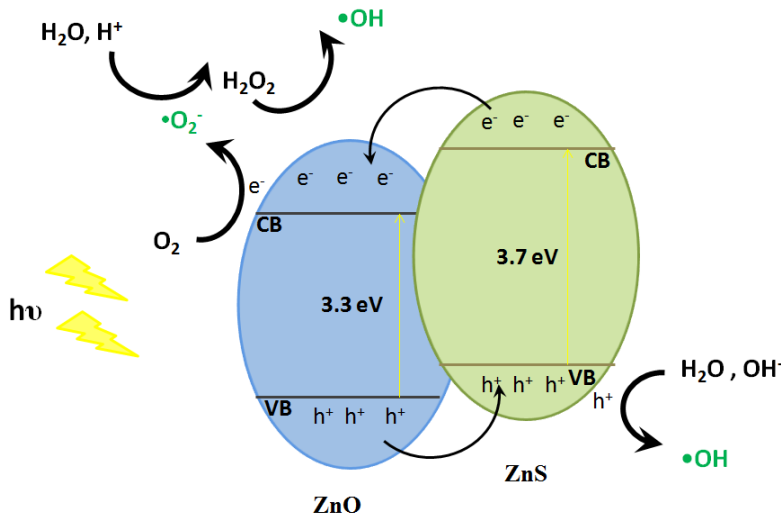
1. Heterojunction

الکترون- حفره در لایه‌های هدایت و ظرفیت این ذرات تولید می‌شود. ظرفیت لایه هدایت ZnS در مقایسه با ZnO مثبت‌تر است. بنابراین در سطح مشترک بین دو ماده، الکترون‌ها در لایه هدایت ZnS می‌توانند به لایه هدایت ZnO منتقل شوند. پتانسیل لایه ظرفیت ZnS نیز در مقایسه با ZnO مثبت‌تر است و به‌طور هم‌زمان حفره‌ها در لایه ظرفیت ZnO می‌توانند به لایه ظرفیت ZnS منتقل شوند [۳۵،۴۳]. بنابراین ایجاد مؤثر میدان الکتریکی داخلی جدایش جفت الکترون- حفره را تقویت می‌کند. این انتقال بارهای الکتریکی با تقویت جدایش الکترون و حفره‌های تولیدشده عملاً از جذب مجدد الکترون- حفره که یکی از دلایل عمده کاهش فعالیت فتوکاتالیست است، جلوگیری می‌کند و منجر به افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت می‌شود. شکل (۷) سازوکار عمل کرد فتوکاتالیست ZnO-ZnS تحت تابش نور فرابنفش را نشان می‌دهد.

الکترون- حفره در لایه‌های هدایت و ظرفیت این ذرات تولید می‌شود. ظرفیت لایه هدایت ZnS در مقایسه با ZnO مثبت‌تر است. بنابراین در سطح مشترک بین دو ماده، الکترون‌ها در لایه هدایت ZnS می‌توانند به لایه هدایت ZnO منتقل شوند. پتانسیل لایه ظرفیت ZnS نیز در مقایسه با ZnO مثبت‌تر است و به‌طور هم‌زمان حفره‌ها در لایه ظرفیت ZnO می‌توانند به لایه ظرفیت ZnS منتقل شوند [۳۵،۴۳]. بنابراین ایجاد مؤثر میدان الکتریکی داخلی جدایش جفت الکترون- حفره را تقویت می‌کند. این انتقال بارهای الکتریکی با تقویت جدایش الکترون و حفره‌های تولیدشده عملاً از جذب مجدد الکترون- حفره که یکی از دلایل عمده کاهش فعالیت فتوکاتالیست است، جلوگیری می‌کند و منجر به افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت می‌شود. شکل (۷) سازوکار عمل کرد فتوکاتالیست ZnO-ZnS تحت تابش نور فرابنفش را نشان می‌دهد. الکترون‌های موجود در سطح ZnO می‌توانند با مولکول‌های O_2 جذب سطحی شده، واکنش دهند و رادیکال‌های $O_2^{\cdot-}$ تولید کنند. این رادیکال‌ها علاوه بر توانایی تخریب رنگزا می‌توانند با واکنش با H^+ تولیدشده و یا آب جذب‌شده در سطح فتوکاتالیست منجر به تولید آب‌اکسیژنه شوند. آب‌اکسیژنه در حضور نور فرابنفش یا الکترون به رادیکال فعال $\cdot OH$ تبدیل می‌شود. حفره‌های ایجادشده در سطح ZnS نیز می‌تواند با آب یا گروه‌های هیدروکسیل جذب سطحی شده، واکنش دهد و رادیکال‌های $\cdot OH$ تولید کند [۴۴]. رادیکال‌های

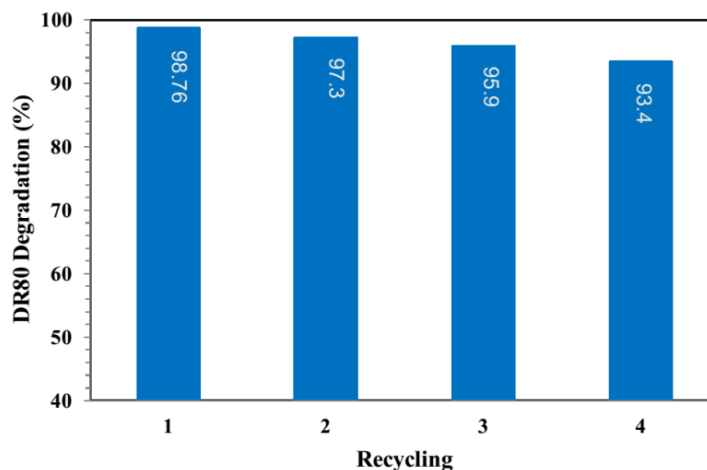
۳-۳ پایداری فتوکاتالیست

عمل کرد فتوکاتالیست طی کاربردهای مجدد آن در فرایند تخریب آلاینده‌ها در ارزیابی سودمندی و میزان پایداری آن نقش مهمی دارد. به‌منظور بررسی پایداری نانوکامپوزیت ZnO-ZnS سنتز شده، آزمایش‌هایی در شرایط عملیاتی یکسان برای حذف رنگزای DR80 با میزان بارگذاری کاتالیست $1/5 \text{ g/L}$ تحت تابش نور فرابنفش به مدت ۶۰ دقیقه انجام شد. در راستای استفاده دوباره از فتوکاتالیست، پس از انجام هر مرحله تخریب DR80، فتوکاتالیست از محلول جدا شد و بعد از مراحل شست‌وشو و خشک‌شدن در آزمایش بعدی استفاده شد. میزان تخریب رنگزای DR80 بعد از ۴ مرحله تکرار در شکل (۸) ارائه شده است. نتایج، کاهش بسیار اندک فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت را بعد از چهار مرحله استفاده در فرایند تخریب نشان می‌دهد که بیانگر پایداری مناسب فتوکاتالیست و قابلیت مناسب آن در استفاده دوباره است.



شکل ۷. عمل کرد فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت ZnO-ZnS تحت تابش نور UV.

Figure 7. Photocatalytic mechanism of ZnO-ZnS nanocomposite under UV irradiation.



شکل ۸. فعالیت نانوکامپوزیت ZnO-ZnS در بازیابی و استفاده دوباره.

Figure 8. Recycling activity of ZnO-ZnS nanocomposite.

نانوکامپوزیت سنتز شده از پایداری مناسب و ظرفیت لازم برای کاربردهای تجاری برخوردار است.

مراجع

- [1] Zhang, S., Li, B., Wang, X., Zhao, G., Hu, B., Lu, Z., Wen, T., Chen, J., & Wang, X. (2020). Recent developments of two-dimensional graphene-based composites in visible-light photocatalysis for eliminating persistent organic pollutants from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 390: 124642.
- [2] Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2): 275-290.
- [3] Guan, G., Ye, E., You, M., & Li, Z. (2020). Hybridized 2D nanomaterials toward highly efficient photocatalysis for degrading pollutants: current status and future perspectives. *Small*, 16(19): 1907087.
- [4] Yin, J., Gao, D., Zhu, X., Liu, X., & Li, H. (2021). One-pot synthesis of 3D porous Bi₇O₉I₃/N-doped graphene aerogel with enhanced photocatalytic activity for organic dye degradation in wastewater. *Ceramics International*, 47(14): 19556-19566.
- [5] Donkadokula, N. Y., Kola, A. K., Naz, I., & Saroj, D. (2020). A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques. *Reviews in environmental science and bio/technology*: 1-18.
- [6] Shoukat, R., Khan, S. J., & Jamal, Y. (2019). Hybrid anaerobic-aerobic biological treatment for real textile wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 29: 100804.

۴. نتیجه گیری

نانوکامپوزیت ZnO-ZnS به روش سل-ژل با پیش سازنده های استات روی و تیواوره به عنوان منابع روی و گوگرد با موفقیت سنتز شد. حضور اکسید روی با ساختار بلوری ورتزیت و سولفید روی با ساختار مکعبی باعث ایجاد پیوندهای ناهمگون در نانوکامپوزیت ZnO-ZnS شدند. باند گپ نانوکامپوزیت در مقایسه با اجزای سازنده آن کاهش یافت و به ۳ eV رسید که می تواند ناشی از نقصان های موجود در ساختار بلوری نانوکامپوزیت باشد. این امر موجب افزایش توانایی جذب نور و افزایش تولید الکترون و حفره های تحت تابش می شود. نانوکامپوزیت ZnO-ZnS فعالیت فتوکاتالیستی بسیار خوبی در مقایسه با نانوذرات ZnO برای حذف رنگ آزو بعد از ۶۰ دقیقه تابش نور فرابنفش از خود نشان داد (۹۸/۷۶٪ برای ZnO-ZnS و ۷۰/۴۶٪ برای ZnO). کاهش باند گپ نانوکامپوزیت و افزایش ناحیه جذب نور در آن موجب اصلاح خواص نوری نانوکامپوزیت در مقایسه با اکسید روی و سولفید روی خالص شد که افزایش فعالیت فتوکاتالیستی آن را به دنبال داشت. از سویی دیگر ایجاد پیوندهای ناهمگون در ساختار نانوکامپوزیت جدایی الکترون و حفره های برانگیخته را تسهیل کرد و از این رو جذب مجدد جفت های الکترون-حفره را که یکی از دلایل مهم کاهش فعالیت فتوکاتالیست است، کاهش داد. به علاوه که تولید رادیکال های آزاد فعال در حضور ساختار نانوکامپوزیت افزایش می یابد. کاهش نامحسوس فعالیت نانوکامپوزیت ZnO-ZnS با استفاده های مجدد در تخریب فتوکاتالیستی DR80 تحت تابش نور فرابنفش نشان داد که

- [7] Samsami, S., Mohamadizani, M., Sarrafzadeh, M. -H., Rene, E. R., & Firoozbahr, M. (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process safety and environmental protection*, 143: 138-163.
- [8] Gautam, S., Agrawal, H., Thakur, M., Akbari, A., Sharda, H., Kaur, R., & Amini, M. (2020). Metal oxides and metal organic frameworks for the photocatalytic degradation: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3): 103726.
- [9] Ren, G., Han, H., Wang, Y., Liu, S., Zhao, J., Meng, X., & Li, Z. (2021). Recent advances of photocatalytic application in water treatment: a review. *Nanomaterials*, 11(7): 1804.
- [10] Gusain, R., Gupta, K., Joshi, P., & Khatri, O. P. (2019). Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Advances in colloid and interface science*, 272: 102009.
- [11] Rafiq, A., Ikram, M., Ali, S., Niaz, F., Khan, M., Khan, Q., & Maqbool, M. (2021). Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 97: 111-128.
- [12] Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., & Juan, J. C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. *Water research*, 88: 428-448.
- [13] Saffari, R., Shariatnia, Z., & Jourshabani, M. (2020). Synthesis and photocatalytic degradation activities of phosphorus containing ZnO microparticles under visible light irradiation for water treatment applications. *Environmental Pollution*, 259: 113902.
- [14] Kabir, R., Saifullah, M. A. K., Ahmed, A. Z., Masum, S. M., & Molla, M. A. I. (2020). Synthesis of n-doped ZnO nanocomposites for sunlight photocatalytic degradation of textile dye pollutants. *Journal of Composites Science*, 4(2): 49.
- [15] He, D., Wang, L., Xu, D., Zhai, J., Wang, D., & Xie, T. (2011). Investigation of photocatalytic activities over Bi₂WO₆/ZnWO₄ composite under UV light and its photoinduced charge transfer properties. *ACS applied materials & interfaces*, 3(8): 3167-3171.
- [16] Kumari, V., Mittal, A., Jindal, J., Yadav, S., & Kumar, N. (2019). S-, N-and C-doped ZnO as semiconductor photocatalysts: A review. *Frontiers of Materials Science*, 13(1): 1-22.
- [17] Singh, P., Kumar, R., & Singh, R. K. (2019). Progress on transition metal-doped ZnO nanoparticles and its application. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(37): 17130-17163.
- [18] Sanakousar, F., Vidyasagar, C., Jiménez-Pérez, V., & Prakash, K. (2022). Recent progress on visible-light-driven metal and non-metal doped ZnO nanostructures for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 140: 106390.
- [19] Zhao, J., Zhao, L., & Wang, X. (2008). Preparation and characterization of ZnO/ZnS hybrid photocatalysts via microwave-hydrothermal method. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2(4): 415-420.
- [20] Jung, H., Pham, T. -T., & Shin, E. W. (2019). Effect of g-C₃N₄ precursors on the morphological structures of g-C₃N₄/ZnO composite photocatalysts. *Journal of Alloys and Compounds*, 788: 1084-1092.
- [21] Dhahri, I., Ellouze, M., Labidi, S., Al-Bataineh, Q. M., Etkorn, J., Guermazi, H., Telfah, A., Tavares, C. J., Hergenröder, R., & Appel, T. (2022). Optical and structural properties of ZnO NPs and ZnO-Bi₂O₃ nanocomposites. *Ceramics International*, 48(1): 266-277.
- [22] Munguti, L., & Dejene, F. (2021). Effects of Zn: Ti molar ratios on the morphological, optical and photocatalytic properties of ZnO-TiO₂ nanocomposites for application in dye removal. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 128: 105786.
- [23] Goktas, S., & Goktas, A. (2021). A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 863: 158734.
- [24] Lin, J., Luo, Z., Liu, J., & Li, P. (2018). Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution by using ZnO-SnO₂ nanocomposites. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 87: 24-31.
- [25] Zamiri, R., Tobaldi, D. M., Ahangar, H. A., Rebelo, A., Seabra, M. P., Belsley, M. S., & Ferreira, J. (2014). Study of far infrared optical properties and photocatalytic activity of ZnO/ZnS hetero-nanocomposite structure. *RSC advances*, 4(67): 35383-35389.
- [26] Lee, G. -J., & Wu, J. J. (2017). Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications—A review. *Powder technology*, 318: 8-22.
- [27] Ali, S., Saleem, S., Salman, M., & Khan, M. (2020). Synthesis, structural and optical properties of ZnS-ZnO nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 248: 122900.
- [28] Sanad, M. F., Shalan, A. E., Bazid, S. M., & Abdelbasir, S. M. (2018). Pollutant degradation of different organic dyes using the photocatalytic

- activity of ZnO@ ZnS nanocomposite materials. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(4): 3981-3990.
- [29] Ma, Q., Wang, Z., Jia, H., & Wang, Y. (2016). ZnS-ZnO nanocomposites: synthesis, characterization and enhanced photocatalytic performance. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(10): 10282-10288.
- [30] Sundararajan, M., Sakthivel, P., & Fernandez, A. C. (2018). Structural, optical and electrical properties of ZnO-ZnS nanocomposites prepared by simple hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 768: 553-562.
- [31] Ali, M. M., Haque, M. J., Kabir, M. H., Kaiyum, M. A., & Rahman, M. (2021). Nano synthesis of ZnO-TiO₂ composites by sol-gel method and evaluation of their antibacterial, optical and photocatalytic activities. *Results in Materials*, 11: 100199.
- [32] Parashar, M., Shukla, V. K., & Singh, R. (2020). Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(5): 3729-3749.
- [33] Dhas, C. R., Venkatesh, R., Jothivenkatachalam, K., Nithya, A., Benjamin, B. S., Raj, A. M. E., Jeyadheepan, K., & Sanjeeviraja, C. (2015). Visible light driven photocatalytic degradation of Rhodamine B and Direct Red using cobalt oxide nanoparticles. *Ceramics International*, 41(8): 9301-9313.
- [34] Biswas, S., & Kar, S. (2008). Fabrication of ZnS nanoparticles and nanorods with cubic and hexagonal crystal structures: a simple solvothermal approach. *Nanotechnology*, 19(4): 045710.
- [35] Yang, X., Liu, H., Li, T., Huang, B., Hu, W., Jiang, Z., Chen, J., & Niu, Q. (2020). Preparation of flower-like ZnO@ ZnS core-shell structure enhances photocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(51): 26967-26978.
- [36] Asgari, E., & Kalantari, K. (2021). Improvement of Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles by Mn Doping in BD71 Degradation. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 20(115): 43-52.
- [37] Shanmugasundaram, A., Kim, D. -S., Chinh, N. D., Park, J., Jeong, Y. -J., Piao, J., Kim, D., & Lee, D. W. (2021). N/S-dual doped C@ ZnO: An excellent material for highly selective and responsive NO₂ sensing at ambient temperatures. *Chemical Engineering Journal*, 421: 127740.
- [38] Raleaooa, P. V., Roodt, A., Mhlongo, G. G., Motaung, D. E., Kroon, R. E., & Ntwaeaborwa, O. M. (2017). Luminescent, magnetic and optical properties of ZnO-ZnS nanocomposites. *Physica B: Condensed Matter*, 507: 13-20.
- [39] Kalantari, K., Kalbasi, M., Sohrabi, M., & Royae, S. J. (2016). Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ nanoparticles and their application in photocatalytic oxidation of dibenzothiophene under visible light. *Ceramics International*, 42(13): 14834-14842.
- [40] Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra, ACS Publications, 6814-6817.
- [41] Habibi, M. H., & Mikhak, M. (2012). Titania/zinc oxide nanocomposite coatings on glass or quartz substrate for photocatalytic degradation of direct blue 71. *Applied Surface Science*, 258(18): 6745-6752.
- [42] Lan, C., Gong, J., Jiang, Y., & Ding, Q. (2012). Fabrication of ZnS/SnO nanowire/nanosheet hierarchical nanoheterostructure and its photoluminescence properties. *CrystEngComm*, 14(23): 8063-8067.
- [43] Yang, L., Zhao, Z., Wang, H., Dong, J., Wang, L., Zhou, Q., Wan, X., Zhao, R., & Cai, Z. (2020). Synthesis of ZnO/ZnS core/shell microsphere and its photocatalytic activity for methylene blue and eosin dyes degradation. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 41(14): 2152-2158.
- [44] Karthikeyan, C., Arunachalam, P., Ramachandran, K., Al-Mayouf, A. M., & Karuppuchamy, S. (2020). Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 828: 154281.
- [45] Muhambihai, P., Rama, V., & Subramaniam, P. (2020). Photocatalytic degradation of aniline blue, brilliant green and direct red 80 using NiO/CuO, CuO/ZnO and ZnO/NiO nanocomposites. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 14: 100360.