

Original Research Article - Extended Abstract

Synthesis, Characterization, and Investigation of the Physical Properties of ZnO/WO₃ Nanorods Using a Seed Layer, and Analysis of the Photocatalytic Process via Taguchi Method Experimental Design

Hazim Hamid Awwad¹, Mehdi Boroujerdnia²

¹ Master Student, Department of Materials Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

² Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

*Corresponding Author's Email: m.boroujerdnia@gmail.com (Mehdi Boroujerdnia)

Paper History:

Received: 2024-02-14
Revised: 2024-06-11
Accepted: 2024-09-07

Keywords:

Nanorods,
Core/Shell,
ZnO/WO₃,
Seed Layer,
Hydrothermal,
Taguchi

Abstract: In this study, zinc oxide (ZnO) nanorods were grown on substrates with and without a seed layer using a hydrothermal process. WO₃ nanoparticles were then coated onto the ZnO nanorods using the spin coating method. Techniques such as XRD, SEM, EDX, and UV-Vis DRS were employed to analyze the phase, microstructure, and photocatalytic properties. The results showed that the morphology of ZnO nanoparticles and nanorods, whether with or without a seed layer, significantly affected their photocatalytic properties. Additionally, the band gap size in the presence of WO₃ influenced the performance of the ZnO/WO₃ core-shell structure. ZnO nanorods with a seed layer exhibited a more uniform and orderly morphology compared to those without. The ZnO/WO₃ nanocomposite also improved dye photodegradation efficiency by enhancing electron-hole separation and reducing recombination. The experiments were designed and analyzed using the Taguchi method, which determined the number of experiments and assessed the effects of pH, time, initial methylene green concentration, and stirring speed on the photocatalytic degradation of methylene green by ZnO nanoparticles, nanorods, and the ZnO/WO₃ catalyst using ANOVA. The findings revealed that the initial methylene green concentration and pH had the most significant impact on the photocatalytic process, with removal rates reaching 70.2% for ZnO nanorods with a seed layer and 82.3% for the ZnO/WO₃ composite.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2024.436338.1293>

URL: https://www.jamt.ir/article_204747.html

1. INTRODUCTION

Among semiconductor materials used as photocatalysts for eliminating environmental pollutants, ZnO has garnered significant attention ([Samadi et al., 2016](#); [Ebrahimi et al., 2017](#)). Research has highlighted the importance of designing one-dimensional ZnO nanomaterials ([Huang et al., 2001](#)). Various chemical, electrochemical, and physical deposition methods have been reported to achieve oriented structures of ZnO nanorods and nanowires. In the hydrothermal method, primary salts are placed in an autoclave where, under controlled high temperature and pressure, the desired nanostructure grows. By varying the concentration and type of raw materials, temperature, pressure, and process time, a wide range of nanostructures can be obtained ([Kurudirek et al., 2017](#); [Ghasaban et al., 2017](#)). The present research produced ZnO nanorods using the hydrothermal method, which is environmentally friendly, highly efficient, low-cost, and economically significant. Among transition metal oxides, tungsten oxide (WO₃) is

notable as a semiconductor with a wide energy gap, useful in detecting various gases such as NO_x, H₂S, H₂, and NH₃, and possessing electrochromic properties for various applications ([Zhao et al., 2000](#); [Koltypin et al., 2002](#)). ZnO with one-dimensional nanostructures, such as nanowires and nanorods, exhibits unique optoelectronic and electronic properties ([Wang, 2007](#); [Li et al., 2009](#)). ZnO's nanostructures surface, when combined with other conductors, holds potential applications in ultraviolet optoelectronics ([Li et al., 2009](#)). The Taguchi method is a valuable tool for solving complex problems with few variables and minimal tests across various fields. It involves designing an experimental procedure using orthogonal arrays, allowing independent evaluation of factors through a small number of experiments ([Naghibi et al., 2014](#); [Abdul-Rani & Mahamat, 2013](#)).

2. MATERIALS AND METHODS

Initially, ZnO nanoparticles were synthesized. Subsequently, a ZnO nucleator was prepared to facilitate

Please cite this article as: Awwad, H. H. & Boroujerdnia, M. (2024) Synthesis, Characterization, and Investigation of the Physical Properties of ZnO/WO₃ Nanorods Using a Seed Layer, and Analysis of the Photocatalytic Process via Taguchi Method Experimental Design. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 13, No. 2, 22-40. <https://doi.org/10.30501/jamt.2024.436338.1293>

2783-0829/© 2024 The Author(s). Published by MERC.

This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>)



germination. Following this, a solution of ZnO nanorods (NRs) was prepared and allowed to grow. This process was followed by the synthesis of WO₃, which was then applied to the substrate where the ZnO NRs had been grown. This was achieved through a method involving periodic coverage addressed in layers.

Table 1. List of synthesized samples

Samples	Description	Code samples
1	Lam + ZnO (seed layer)	ZnO(NP)
2	WO ₃	WO ₃ (NP)
3	Lam + ZnO (seed layer) + ZnO(NRs)	ZnO(NR) along with the germinator
4	Lam + ZnO(NRs)	No germinating ZnO(NR)
5	Lam + ZnO(NRs) + WO ₃	ZnO(NR) / WO ₃ No germinating
6	Lam + ZnO (seed layer) + ZnO(NRs) + WO ₃	ZnO(NR)/WO ₃ Along with the germinator

2.2. Optimization of effective parameters

The software Design Expert was used to design an experiment considering the following intervals: pH (3, 5, 7, 9, 11), time (15, 30, 45, 60, 90 minutes), temperature (25, 30, 35, 40, 50°C), initial concentration of methylene green (10, 20, 30, 40, 50 mg/L), and mixing speed (200, 400, 600, 800, 1000 rpm). The experiment was designed using the Taguchi method and included 25 stages.

2.3. Taguchi method experiment design for catalyst ZnO NPs & NRs particle

At the optimal conditions of pH3, a reaction time of 15 minutes, a catalyst amount of 0.1 g, an initial concentration of methylene green at 10 ppm, and a stirring speed of 200rpm, the final concentration of methylene green in the aqueous solution was reduced to 2.98 mg/L. This corresponds to a70.20% removal from the initial solution. The effects of different parameters on the removal process of methylene green using the catalytic converter follow this sequence: initial concentration > pH < reaction time > temperature > mixing speed. A ratio greater than 4 is considered desirable. Our observed ratio of 42.792 indicates a sufficient signal. This model can be used to inform design decisions.

Table 2. Test accuracy rate

Std. Dev.	0.8745	R ²	0.9987
Mean	17.52	Adjusted R ²	0.9925
CV %	4.99	Predicted R ²	0.9511
		Adeq Precision	42.7917

2.4. Taguchi test design table for catalyst ZnO/WO₃

The optimal conditions were found to be a pH of 3, a reaction time of 15 minutes, 0.1 g of catalyst, an initial concentration of methylene green at 10 mg/L, and a stirring speed of 200 rpm. Under these conditions, the final concentration of methylene green in the aqueous solution was reduced to 1.77 mg/L, achieving an82.30% removal from the initial solution.

The effect of different parameters on the removal process of methyl green by the catalytic converter follows this sequence:

Initial concentration > pH > reaction time > temperature > mixing speed.

A signal-to-noise ratio greater than 4 is considered desirable. Our ratio of 55.052 indicates a sufficient signal, suggesting that this model can be effectively used to navigate the design space.

Table 3. Table of test accuracy

Std. Dev.	0.6619	R ²	0.9992
Mean	16.03	Adjusted R ²	0.9953
CV %	4.13	Predicted R ²	0.9693
		Adeq Precision	55.0523

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Review of Fuzzy Analysis of XRD Samples

All the peaks in the diffraction spectrum are indicative of the quartzite structure of zinc oxide, with no diffraction peaks attributable to impurities in the diffraction spectrum X (Figure 1).

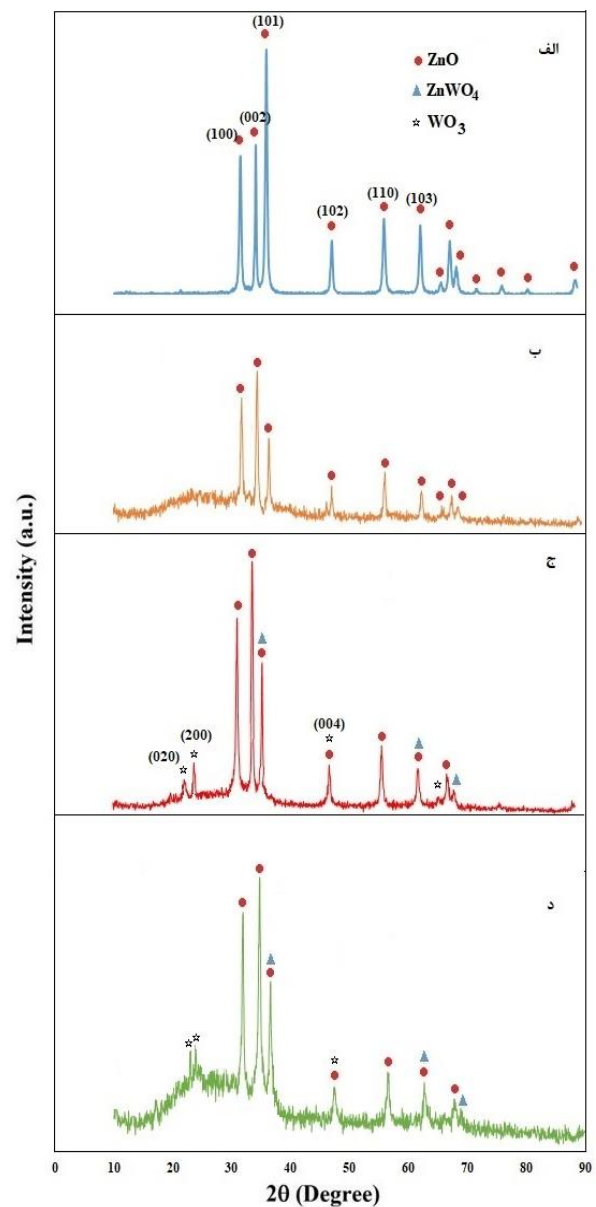


Figure 1. X-ray diffraction pattern (XRD) a) ZnO(NP), b) ZnO(NR), c) ZnO(NR)/WO₃ with nucleator, d) ZnO(NR)/WO₃ without nucleator

3.2. Examination of the microstructure of the samples using SEM analysis and elemental analysis EDX

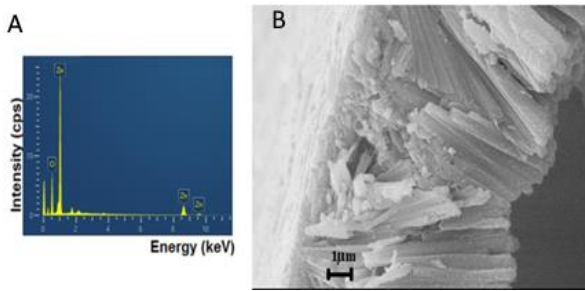


Figure 2. SEM image of ZnONRs coated on nucleator

3.3. Examination of the microstructure of the samples: ZnO(NR) on germinating and non-germinating substrates, sample WO₃, and sample ZnO/WO₃.

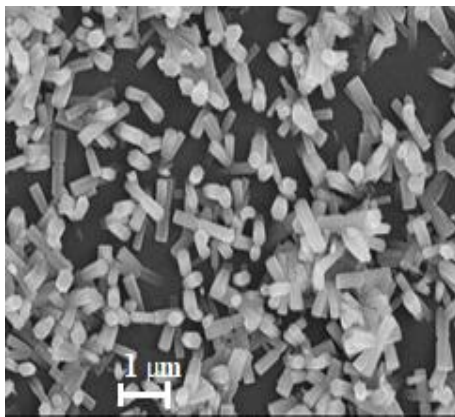


Figure 3. ZnO(NR) without nucleator

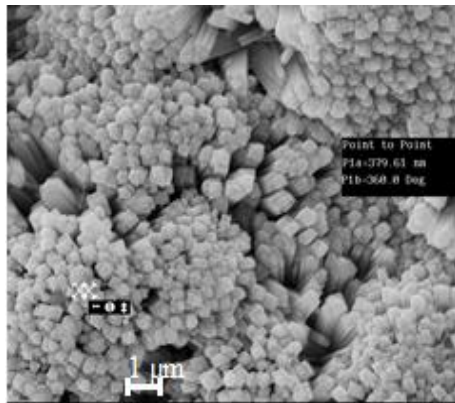


Figure 4. ZnO(NR) with nucleator

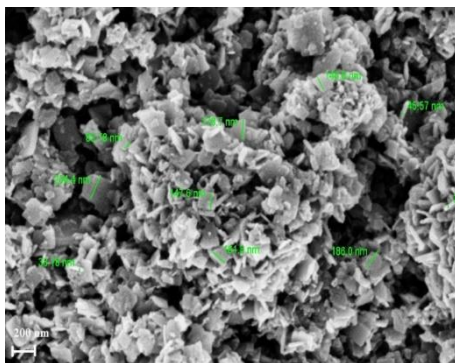


Figure 5. WO₃

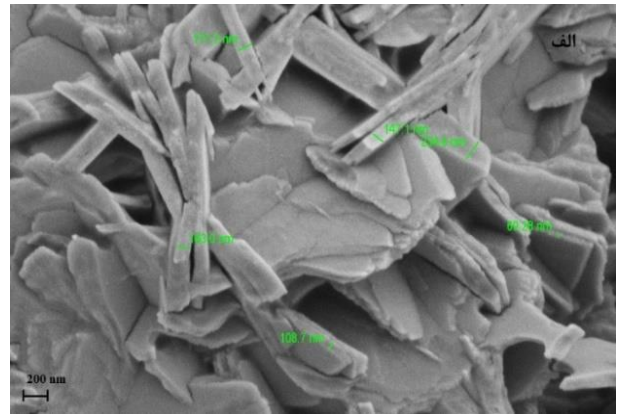


Figure 6. ZnO/WO₃

3.4. Evaluation of the effects of parameters (pH, time, temperature, and initial concentration) on the photocatalytic removal of methylene green by ZnO NPs & NRs, and ZnO/WO₃

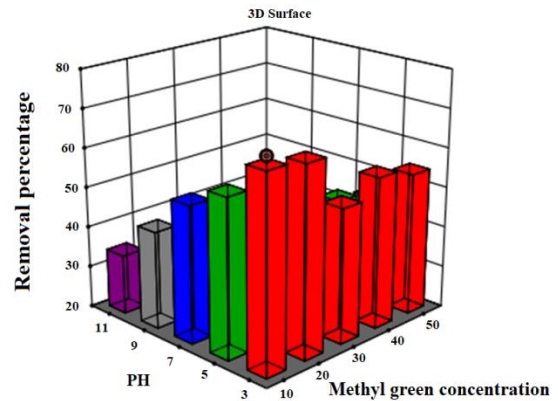


Figure 7. Simultaneous effects of pH and methylene green concentration on the photocatalytic removal of methylene green by ZnO NPs & NRs

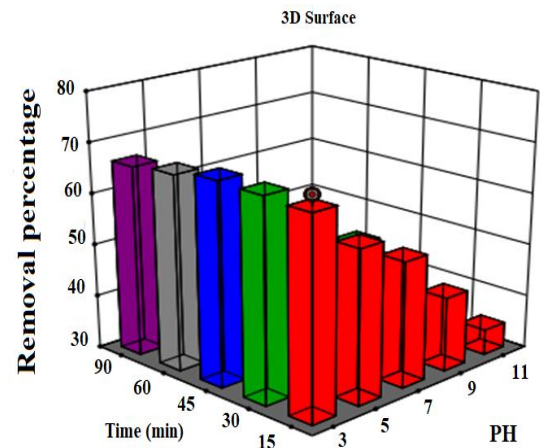


Figure 8. Simultaneous effects of pH and time on the photocatalytic removal of methylene green by ZnO NPs & NRs

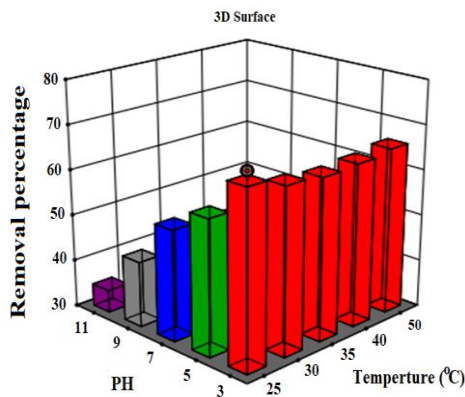


Figure 9. The simultaneous effect of pH and temperature on the removal of methylene green through the photocatalytic process by ZnO NPs & NRs

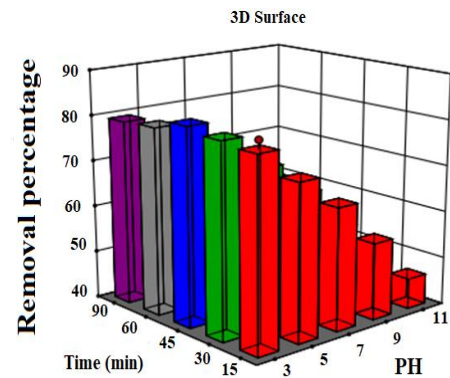


Figure 11. Simultaneous effect of pH and time on the removal of methylene green through the photocatalytic process with ZnO/WO₃ catalyst

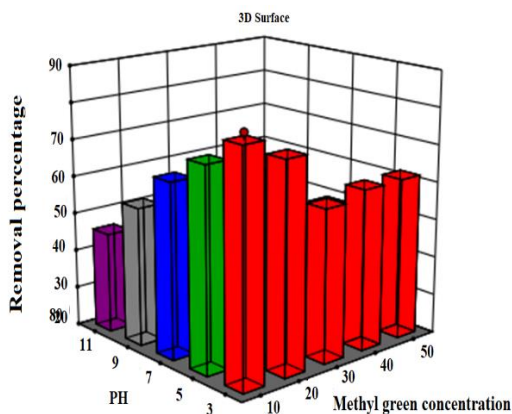


Figure 10. Simultaneous effect of pH and methylene green concentration on methylene green removal by photocatalytic process with ZnO/WO₃ catalyst

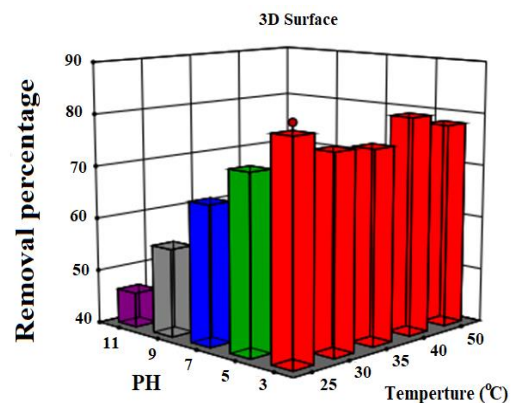


Figure 12. Simultaneous effect of pH and temperature on the removal of methylene green via the photocatalytic process with ZnO/WO₃ catalyst

4. CONCLUSION

The results indicate that both the morphology of ZnO nanoparticles (NPs) and nanorods (NRs), whether with or without a nucleating agent, significantly influence photocatalytic properties. Furthermore, the band gap of the ZnO/WO₃ core/shell sample is also affected by the presence of WO₃. ZnO NRs with nucleators exhibit a more uniform and orderly morphology compared to those without nucleators. Additionally, the ZnO/WO₃ nanocomposite enhances the separation and reduction of electron-hole recombination, thereby increasing the photocatalyst's efficiency in photodegradation. Specifically, the removal percentage in the photocatalytic process reaches 70.20% with ZnO NRs and nucleators, but improves to 82.30% with ZnO/WO₃. Analysis using Design Expert software reveals that for photocatalytic removal with ZnO NRs and nucleators, key parameters include pH, time, and the initial concentration of methylene green. In contrast, with the ZnO/WO₃ catalyst, the significant parameters are pH, time, temperature, and initial concentration of methylene green. The initial concentration of methylene green solution and pH has the greatest impact on the photocatalytic process.

5. ACKNOWLEDGEMENT

I am very grateful to Mr. Taheri and Mr. Alizadeh, who did not hesitate to help me complete my research.

REFERENCES

- Abdul-Rani, A. M., & Mahamat, A. T. Z. (2013). Analysis on Cu-WC-Si as electrode for advancement in electro-discharge machining. *International Journal of Materials and Product Technology*, 15, 47(1-4): 241-257. <https://doi.org/10.1504/IJMP.2013.058969>
- Ebrahimi, M., Samadi, M., Yousefzadeh, S., Soltani, M., Rahimi, A., Chou, T.-c., Chen, L.-C., Chen, K.-H., & Moshfegh, A.Z. (2017). Improved solar-driven photocatalytic activity of hybrid graphene quantum dots/ZnO nanowires: a direct Z-Scheme mechanism, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 367-375. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01738>
- Ghasaban, S., Atai, M., & Imani, M., (2017). Simple mass production of zinc oxide nanostructures via low-temperature hydrothermal synthesis, *Materials Research Express*, 4, 035010. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa5dcc>
- Huang, M., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R., & Yang, P., (2001). Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science*, 292 (5523), 1897-1899. <https://doi.org/10.1126/science.1060367>
- Koltypin, Y., Nikitenko, SI, & Gedanken, A., (2002). The Sonochemical Preparation of Tungsten Oxide Nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 12 (4), 1107-1110. <https://doi.org/10.1039/B106036H>
- Kurudirek, S.V., Pradel, K.C., & Summers, C.J., (2017). Low-temperature hydrothermally grown 100 μm vertically well-aligned ultralong and ultradense ZnO nanorod arrays with improved PL property, *Journal of Alloys and Compounds*, 702, 700-709. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.273>
- Li, F., Jiang, Y., Hu, L., Liu, L., Li, Z., & Huang, X., (2009). Structural and Luminescent Properties of ZnO Nanorods and ZnO/ZnS Nanocomposites, *Journal of Alloys and Compounds*, 474, 1 531-535. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.149>

8. Naghibi, S., FaghihiSani, M.A., & Madaah Hosseini, H.R., (2014). Application of the statistical Taguchi method to optimize TiO₂ nanoparticles synthesis by the hydrothermal assisted sol-gel technique. *Ceramics International*, 40, 4193-4201. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.077>
9. Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizadeh, E., & Moshfegh, A.Z., (2016). Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis, *Thin Solid Films*, 605, 2-19. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.064>
10. Wang, Z.L., (2007). Piezoelectric nanostructures: From growth phenomena to electric nanogenerators, *Mrs Bulletin*, 32 (2), 109-116. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.42>
11. Zhao, Y., Feng, Z.C., & Liang, Y., (2000). Pulsed laser deposition of WO₃-base film for NO₂ gas sensor application. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 66, 171-173. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00326-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00326-9)



مقاله کامل پژوهشی

سنتر، شاخصه‌یابی و بررسی خواص فیزیکی نانومیله‌های ZnO/WO₃ با استفاده از عوامل جوانه‌زا و بررسی فرایند فوتوکاتالیستی به‌وسیله طراحی آزمایش به روش تاگوچی

حازم حامد عواد العمیسی^۱، مهدی بروجردنیا^{۲*}^۱ دانشجوی کارشناسی‌ارشد، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران^۲ استادیار، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۱۱/۲۵

بازنگری: ۱۴۰۳/۰۳/۲۲

پذیرش قطعی: ۱۴۰۳/۰۶/۱۷

کلید واژه‌ها:

نانومیله،

هسته / پوسته،

ZnO/WO₃

جوانه‌زا،

هیدروترمال،

تاگوچی

چکیده در این پژوهش، نانومیله‌های اکسید روی با حضور جوانه‌زا و بدون جوانه‌زا توسط فرایند هیدروترمال بر روی زیرلایه رشد داده شدند. سپس نانوذرات WO₃ بر روی نانومیله‌های ZnO پوشانده شده بر روی زیرلایه با استفاده از روش پوشش‌دهی دورانی لایه‌نشانی شدند. برای شناسایی از آنالیزهای فازی، ریزساختاری و خواص فوتوکاتالیستی از روش‌های XRD، SEM، EDX، DRS-UV استفاده شد. نتایج تحقیقات حاضر نشان داد که نه تنها ریخت‌شناسی نانوذرات و نانومیله‌های ZnO به‌همراه جوانه‌زا و بدون جوانه‌زا بر خواص فوتوکاتالیستی مؤثر هستند، بلکه میزان انرژی ناحیه ممنوعه حاصله در حضور WO₃ بر روی نمونه هسته/پوسته ZnO/WO₃ تأثیرگذار است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، نانومیله‌های ZnO در حضور جوانه‌زاها دارای ریخت‌شناسی یکنواخت و مرتب‌تری از نانومیله‌های بدون جوانه‌زا هستند. همچنین، نانوکامپوزیت ZnO/WO₃ با بهبود جداسازی و کاهش بازترکیب الکترو-حفره به افزایش راندمان فوتوتخریب رنگ توسط فوتوکاتالیست منجر شد. آزمایش‌ها، بر اساس طرح تاگوچی، طراحی، آنالیز و بررسی شد. تعداد آزمایش‌ها با استفاده از روش تاگوچی تعیین و ارتباط متغیرهای pH، زمان، غلظت اولیه متیلن‌گرین و سرعت اختلاط به‌منظور حذف متیلن‌گرین به‌وسیله فرایند فوتوکاتالیستی توسط نانوذره، نانومیله ZnO و کاتالیست ZnO/WO₃ با انجام آنالیز ANOVA بررسی شد. نتایج نشان داد غلظت اولیه محلول متیلن‌گرین و pH بیشترین تأثیر را در فرایند فوتوکاتالیستی داشته‌اند و همچنین فرایند فوتوکاتالیستی به‌وسیله جوانه‌زا و نانومیله ZnO درصد حذف ۷۰/۲۰ درصد است، ولی به‌وسیله ZnO/WO₃ به ۸۲/۳۰ درصد رسیده است.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2024.436338.1293>URL: https://www.jamt.ir/article_204747.html

۱- مقدمه

نیمه‌رساناها از پرکاربردترین مواد در فناوری نانو هستند. در این میان، اکسید روی نیمه‌رسانای ترکیبی گروه II-IV، به‌دلیل گاف انرژی پهن (۳/۳۷ الکترون ولت در دمای اتاق) انرژی تهییج بالا (۶۰ meV) و گذردهی نور مناسب (۸۰ درصد) و ساختارهای متنوع و منحصر به فرد، کاربردهایی متنوع و وسیع از جمله در ساخت ابزارهای اپتوالکترونیکی، پیزوالکترونیک، گسیلنده‌های نور فرابنفش و لیزرهای با طول موج کوتاه دارد.

البته، ZnO ماده‌ای تازه کشف شده نیست، تحقیق بر روی ZnO دهه‌ها با توجه و اهمیت افزایش‌دهنده‌ای ادامه یافته است (Ozgar et al., 2005).

از جمله نانومیله‌های هم‌راستای ZnO می‌توان به سلول‌های خورشیدی، ابزار پیزوالکترونیک، نانوحسگرها، کاتالیست‌ها، پوشش‌های زیست‌سازگار و سطوح ابر آب‌گریز اشاره کرد. برای ساخت نانومیله‌های هم‌راستای ZnO تاکنون روش‌های متفاوتی

عهده‌دار مکاتبات: مهدی بروجردنیا

نشانی: ایران، خوزستان، اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهواز، صندوق پستی ۱۵۱۹

پیام نگار: m.boroujerdnia@gmail.com

تکنوری و گاز کرومیک بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این خواص به استفاده از این اکسید فلزی در مصارف گوناگون مثل صفحه‌های تخت نمایشگرها، شیشه‌های تزئینی یا سنسورهای گازی منجر شده است (Kolytyn et al., 2002; Zhao et al., 2000). در میان اشکال گوناگون نانوساختارهای ZnO، نانوساختارهای تک‌بعدی مانند نانوسیم‌ها و نانومیله‌ها، به دلیل خواص اپتوالکترونیکی و الکترونیکی منحصر به فردشان، در حوزه‌هایی چون اپتیک، الکترونیک، پیژوالکتریسیته و خواص فوتوکاتالیستی به شدت کاربرد دارند (Wang, 2007; Li et al., 2009). اصلاح سطح نانوساختار ZnO با پوشش سطحی از نیمه‌رسانای دیگر به دلیل کاربردهای بالقوه در اپتوالکترونیک فرابنفش بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Li et al., 2009). روش تاگوچی ابزار بسیار مفیدی برای حل مسائل پیچیده و گیج‌کننده با کمترین متغیرها و تست‌های کمتر در بسیاری از زمینه‌ها است. این روش شامل طراحی فرایندی آزمایشی با استفاده از آرایه‌های متعامد است که امکان ارزیابی مستقل عوامل را از طریق اجزایی اندک فراهم می‌کند (Abdul-Rani & Naghibi et al., 2014; Mehmat, 2013).

۲- روش تحقیق

در جدول ۱، مشخصه‌های مواد مورد استفاده در تحقیق حاضر آورده شده است.

جدول ۱. مشخصه‌های مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق

نام ترکیب	شرکت سازنده	نام
استات روی ۲آبه	MERCK	Zn(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O
سدیم هیدروکسید	MERCK	NaOH
نترات روی ۴آبه	MERCK	Zn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O
هگزامتیل تترآمین	MERCK	C ₆ H ₁₂ N ₄
سدیم تنگستات	MERCK	Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O
اسیدسیتریک ۲آبه	MERCK	C ₆ H ₈ O ₇

در تحقیق حاضر، برای اندازه‌گیری جذب رنگ متیلن‌گرین از دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتویی UV-Vis ساخت پرکین

از جمله رشد بخار-مایع-جامد^۱ (VLS)، رسوب شیمیایی بخار^۲ (CVD)، رسوب الکتروشیمیایی^۳ (ED)، رسوب لیزری پالسی^۴ (PLD) فرایند سل-ژل و هیدروترمال استفاده شده است. در مقایسه با سایر روش‌ها، روش هیدروترمال با تجهیزات اندک و دمای زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس قابل اجرا است. از آنجایی که در این روش عمدتاً از آب به عنوان حلال استفاده می‌شود، این روش جایگاه ویژه‌ای در علم و فناوری مدرن دارد (Cao, 2010). فوتوکاتالیست‌ها در حالت کلی به نیمه‌هادی‌هایی اشاره دارند که با تابش نور با انرژی $h\nu \geq E_g$ (که E_g انرژی گاف نیمه‌رسانا است)، خاصیت کاتالیستی پیدا می‌کنند (Fujishima & Zhang, 2006). در میان مواد نیمه‌رسانا که به عنوان فوتوکاتالیست برای از بین بردن آلاینده‌های زیست‌محیطی استفاده می‌شوند و بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند، اکسید روی (ZnO) است (Samadi et al., 2016; Ebrahimi et al., 2017). به تازگی، گزارش‌هایی از نانومیله‌های جهت‌دار ZnO در لیزر منتشر شده است که اهمیت طراحی نانو مواد تک‌بعدی ZnO را به صورت کاملاً جهت‌دار نشان می‌دهد (Huang et al., 2001). روش‌های گوناگون شیمیایی، الکتروشیمیایی و رسوب فیزیکی برای دستیابی به ساختار جهت‌دار نانومیله‌ها و نانوسیم‌های ZnO گزارش شده است. روش هیدروترمال، هم از نظر اقتصادی و هم از نظر سهولت استفاده، مزایای بسیار بیشتری از دیگر روش‌ها دارد. در این روش، نمک‌های اولیه مورد نیاز در یک اتوکلاو قرار می‌گیرند و تحت دما و فشار بالا و البته به شکل کنترل‌شده، نانوساختار مورد نظر رشد می‌کند. با تغییر دادن غلظت و نوع مواد اولیه، دما و فشار و همچنین زمان فرایند می‌توان گستره متنوعی از نانوساختارها را به دست آورد (Kurudirek et al., 2017; Ghasaban et al., 2017). در تحقیق حاضر، نانومیله‌های اکسید روی به روش هیدروترمال سازگار با محیط زیست، با راندمان بالا، هزینه بسیار کم و با صرفه اقتصادی بسیار قابل توجه تولید شدند. در میان اکسیدهای فلزات واسطه، اکسید تنگستن (WO₃) به عنوان نیمه‌رسانای نوع n با گاف انرژی عریض در تشخیص گازهای گوناگون از قبیل H₂S، H₂، NO_x و NH₃ و همچنین به دلیل داشتن خواص الکتروکرومیک،

¹ Vapor-Liquid-Solid

² Chemical Vapor Deposition

³ Electrochemical Deposition

⁴ Pulsed Laser Deposition

به منظور ساخت محلول برای رشد نانومیله‌های ZnO، ابتدا ۲/۹۷ گرم نیترات روی در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر حل و نیم ساعت در دمای اتاق هم زده شد. سپس ۱/۴ گرم هگزا متیل تترا آمین به محلول اضافه شد و ۱۵ دقیقه هم زده شد. در این مرحله، محلول برای رشد نانومیله‌ها آماده است. محلول نانومیله‌های ZnO آماده شده داخل محفظه اتوکلاو ریخته شد و در ادامه زیر لایه مورد نظر با زاویه ۴۵ درجه درون محفظه طی ۲ ساعت در دمای ۹۶ درجه قرار داده شد. سپس، نمونه از دستگاه خارج شد و با مقدار بسیار کمی آب دو بار تقطیر شسته شد تا ذرات واکنش نکرده اضافی شسته شوند.

جدول ۲. لیست نمونه‌های سنتز شده

نمونه	توضیحات	کد نمونه‌ها
۱	Lam+ZnO (seed layer)	ZnO(NP)
۲	WO ₃	WO ₃ (NP)
۳	Lam+ZnO (seed layer)+ZnO(nanoroud)	ZnO(NR) به همراه جوانه‌زا
۴	Lam+ZnO(nanoroud)	بدون جوانه‌زا ZnO(NR)
۵	Lam+ZnO(nanoroud)+WO ₃	ZnO(NR)/WO ₃ بدون جوانه‌زا
۶	Lam+ZnO (seed layer)+ZnO(nanoroud)+WO ₃	ZnO(NR)/WO ₃ به همراه جوانه‌زا

۲-۴- سنتز WO₃

به منظور سنتز WO₃، از سدیم تنگستات دی‌هیدراته به عنوان منبع تشکیل‌دهنده WO₃ و همچنین از اسید سیتریک و HCl و آب دو بار تقطیر استفاده و سپس در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس کلسینه شد و در ادامه بر روی زیر لایه‌ای که نانومیله ZnO رشد داده بود به وسیله پوشش دهی دورانی لایه نشانی شد.

۲-۵- بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر

برای بررسی فرایند فوتوکاتالیستی نانوذرات سنتز، آزمایشی را طراحی کردیم تا میزان تأثیر و برهم‌کنش پارامترهای گوناگون را با یکدیگر مقایسه شد و بهترین شرایط بهینه را به دست آمد. برای این منظور، از نرم‌افزار Design Expert استفاده شد که با در نظر گرفتن بازه‌های (۱۱-۹-۷-۵-۳) pH، زمان (۱۵-۳۰-۴۵-۶۰-۹۰)، دما (۲۵-۳۰-۳۵-۴۰-۵۰)، غلظت اولیه متیلن گرین (۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰) و سرعت اختلاط (۲۰۰-۴۰۰-

المر^۱ مدل لامبدا ۲۵ استفاده شده است. به منظور شناسایی ترکیب فازی نمونه‌های پوشش داده شده از روش تفرق پرتو ایکس (XRD) و دستگاه پراش پرتو ایکس ساخت شرکت ASEWARE مدل AW-XDM300 استفاده شد. پرتو ایکس با طول موج ۱/۵۴۱۸۴ با ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۳۰ میلی‌آمپر در گستره پراش زاویه‌ای ۱۰-۹۰ درجه اعمال شد و پرتوهای انعکاس یافته توسط شمارنده دریافت شد. الگوهای به دست آمده با استفاده از نرم‌افزار xpert تحلیل شدند. با استفاده از این آزمایش، ساختار بلوریفازهای موجود و میزان کرنش شبکه‌ای تعیین شدند. همچنین، اندازه بلورک‌ها مطابق با فرمول شرر با استفاده از پهنای پیک پیشینه در نصف ارتفاع (FWHM) محاسبه شد (Monshi & Soltan Attar, 2008). برای بررسی ریزساختار نمونه‌های پوشش داده شده، با استفاده از دستگاه MIRA3 FEG-SEM, TSCAN، که به آشکارساز EDX ساخت کشور چک مجهز است، آزمون FESEM و EDX انجام شد.

۲-۱- سنتز نانوذرات اکسید روی ZnO

برای سنتز نانوذرات در مرحله اول باید به صورت مجزا، در یک بشر، ۵/۲ گرم سدیم هیدروکساید را در ۳۰ میلی‌لیتر اتانول حل کرد و سپس در بشری دیگر ۱۴/۷۵ گرم استات روی ۲ آبه را در ۶۰ میلی‌لیتر اتانول حل کرد و به صورت مجزا به مدت یک ساعت در التراسونیک قرار داد. سپس، این دو محلول باید با هم مخلوط شوند و به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه هم زده شوند. پس از آن، محلول به دست آمده باید ساتریفیوژ شود و با آب و اتانول شسته و تحت خلأ در دمای ۴۰ درجه خشک شود (Tian et al., 2014).

۲-۲- تهیه جوانه‌زای اکسید روی

برای سنتز جوانه‌زا (بذر لایه ZnO) با غلظت ۰/۰۲ مولار، ۰/۴۴ گرم زینک استات دی‌هیدرات در ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول حل و به مدت نیم ساعت تحت التراسونیک توزیع شد و بعد از پوشش دهی با روش پوشش دهی دورانی^۳، یک ساعت و نیم در دمای ۳۵۰ درجه قرار گرفت.

۲-۳- تهیه محلول نانومیله‌های اکسید روی و رشد آن‌ها

¹. Perkin Elmer

². Lambda 25

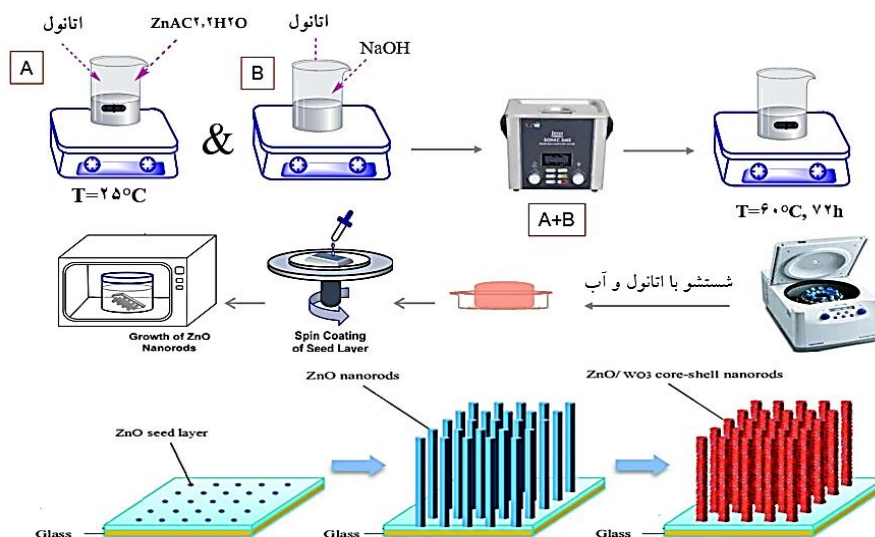
³. Spin coating

کاتالیست ۰/۱ گرم و مقدار غلظت اولیه متیلن گرین ۱۰ میلی‌گرم در لیتر (ppm) و سرعت هم زدن ۲۰۰ دور بر دقیقه (rpm) که غلظت نهایی در محلول آبی به ۲/۹۸ میلی‌گرم در لیتر رسیده که به میزان ۷۰/۲۰ درصد حذف از محلول اولیه انجام شده است.

۶۰۰-۸۰۰-۱۰۰۰)، آزمایشی به روش تاگوچی طراحی شد که این آزمایش شامل ۲۵ مرحله است.

۶-۲- طراحی آزمایش به روش تاگوچی

با توجه به طراحی آزمایش و نتایج حاصل شده از انجام آزمایش‌ها (جدول ۲)، نقطه بهینه pH=3، زمان ۱۵ دقیقه، مقدار



شکل ۱. شماتیک سنتز نانوذرات ZnO/wO₃

۶-۲-۱- انتخاب مدل فاکتور F

با توجه به نتایج به دست آمده، فرایند فوتوکاتالیستی فوق از معادله درجه دوم پیروی می‌کند و تأثیر پارامترهای گوناگون بر روی فرایند حذف متیلن گرین به وسیله فرایند فوتوکاتالیستی از توالی زیر پیروی می‌کند.

غلظت اولیه < PH < زمان واکنش < دما < سرعت اختلاط

همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، R² پیش‌بینی شده ۰/۹۵۱۱ با R² تعدیل شده ۰/۹۹۲۵ مطابقت معقولی دارد؛ یعنی تفاوت کمتر از ۰/۲ است. کفایت دقت^۱ نسبت سیگنال به نویز را اندازه‌گیری می‌کند. نسبت بزرگ‌تر از ۴ مطلوب است. نسبت ۴۲/۷۹۲ نشان‌دهنده سیگنال کافی است. از این مدل می‌توان برای حرکت در طراحی استفاده کرد.

جدول ۳. میزان صحت آزمایش

Std. Dev.	۰/۸۷۴۵	R ²	۰/۹۹۸۷
Mean	۱۷/۵۲	Adjusted R ²	۰/۹۹۲۵
C.V. %	۴/۹۹	Predicted R ²	۱۱/۹۵
		Adeq Precision	۴۲/۷۹۱۷

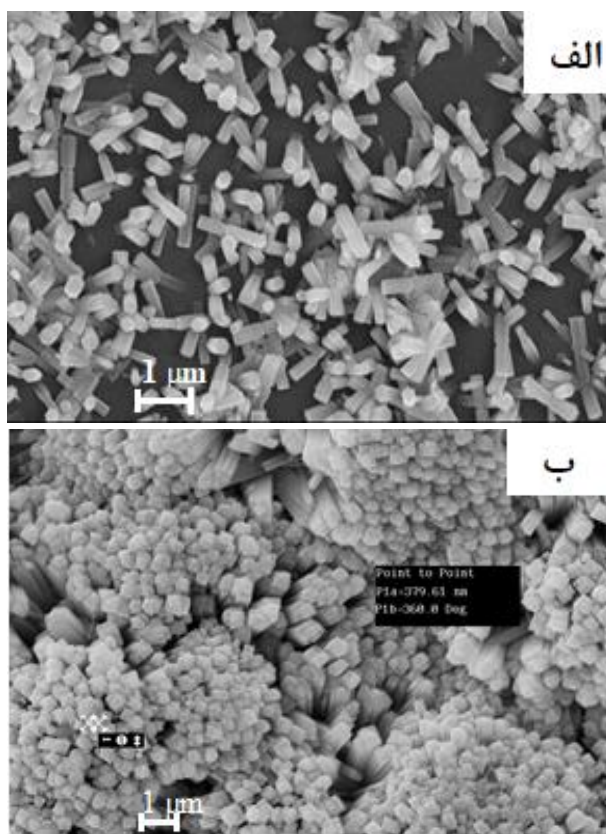
یکی از نمودارهای مهم در طراحی آزمایش نمودار Predicted ACUAL است که بیانگر فاصله بین نمودار پیش‌بینی نرم‌افزار با اعداد استخراج شده از تست‌های آزمایشگاهی است. در شکل ۱، محور X (ACUAL) مقدار واقعی و محور Y (Predicted) مقدار پیش‌بینی شده است که هرچه این نقاط به یکدیگر نزدیک‌تر باشند بیانگر صحت مدل انتخابی است. در شکل ۲، به خوبی مشهود است بسیاری از نتایج منطبق یا نزدیک نقاط پیش‌بینی نرم‌افزار است.

۶-۲-۲- جدول طراحی آزمایش به روش تاگوچی

با توجه به طراحی آزمایش و نتایج حاصل شده از انجام آزمایش‌ها (جدول ۳)، نقطه بهینه pH=3، زمان ۱۵ دقیقه، مقدار کاتالیست ۰/۱ گرم و مقدار غلظت اولیه متیلن گرین ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و سرعت هم زدن ۲۰۰ دور بر دقیقه است که غلظت نهایی در محلول آبی به ۱/۷۷ میلی‌گرم در لیتر رسیده و به میزان ۸۲/۳۰ درصد حذف از محلول اولیه انجام شده است.

¹ Adeq Precision

می‌شود، در تحقیق حاضر این مسئله مد نظر قرار گرفت و نانومیلها به همراه جوانه‌ها و بدون جوانه‌ها سنتز شدند و خواص آن‌ها به عنوان فوتوکاتالیست بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۶ الف قابل مشاهده است، نانومیل‌های ZnO(NR) با ساختار هگزاگونال بر روی زیرلایه به خوبی رشد کرده‌اند. نمونه‌های بدون جوانه‌ها با رشد نانومیل‌ها هم‌راستا نبودند و بی‌نظمی در این نمونه دیده می‌شود و در نمونه‌های همراه با جوانه‌ها (شکل ۶ ب) دارای چگالی سطحی و نظم بیشتری است. در شکل ۷ نمودار EDX به همراه تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نانومیل‌های ZnO پوشش داده شده بر روی جوانه‌ها آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود جوانه‌ها آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانومیل‌های ZnO(NR) به صورت یکنواخت و هم‌راستا رشد کرده‌اند و تصویر EDX حضور عناصر Zn و O را نشان می‌دهد و ناخالصی دیگری وجود ندارد. جدول ۵ درصد اتمی و وزنی عناصر موجود در نمونه ZnO مستخرج از طیف EDX را نشان می‌دهند.

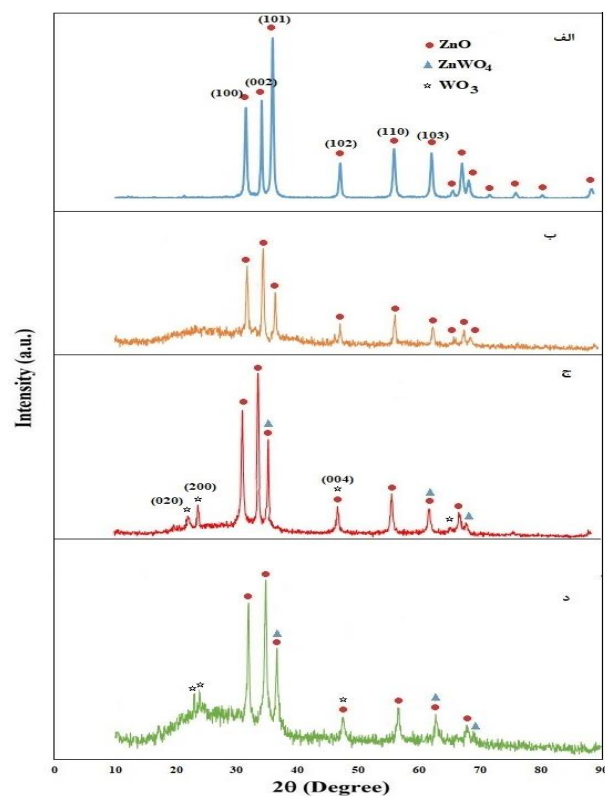


شکل ۶. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نانومیل‌های

ZnO(NR) پوشش داده شده بر روی لام الف) بدون جوانه‌ها، ب)

به همراه جوانه‌ها

شکل ۵ الف نمونه نانوذرات ZnO(NR) فازهای بلوری اکسید روی خالص مطابق با ساختار ورتزیت شش ضلعی را نشان می‌دهد. شکل ۵ ب نمونه نانومیل ZnO(NR) را که بر روی لام رشد داده شده است نشان می‌دهد. نانومیل‌های ZnO در امتداد جهت [002] با محور C پیک‌های بسیار جهت‌دار را نشان می‌دهد. اندازه میانگین بلور ZnO با استفاده از معادله شرر محاسبه شد. در امتداد صفحه [002] تقریباً ۲۸/۳ نانومتر یافت شد. شکل ۵ ج و ۵ د مربوط به نمونه ZnO(NR)/WO₃ با جوانه‌ها و بدون جوانه‌ها است که حضور فازهای ZnO و WO₃ را نشان می‌دهد. شاخص میلر نیز برای هر پیک روی شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵. الگوی پراش پرتو X (XRD) الف) ZnO(NP)، ب)

ZnO(NR) ج) ZnO(NR)/WO₃ به همراه جوانه‌ها، د)

ZnO(NR)/WO₃ بدون جوانه‌ها

۳-۲- بررسی ریزساختار نمونه‌ها توسط آنالیز میکروسکوپ

الکترونی روبشی به همراه آنالیز عنصری EDX

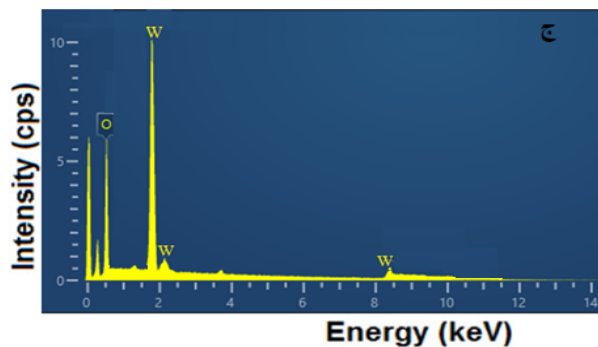
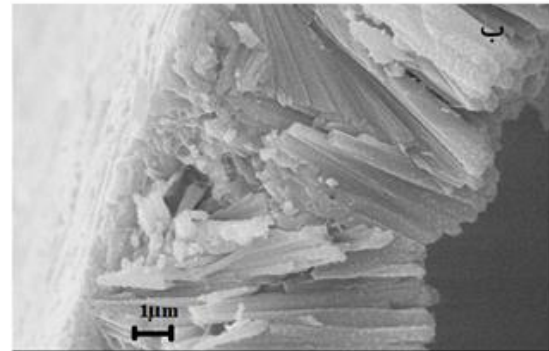
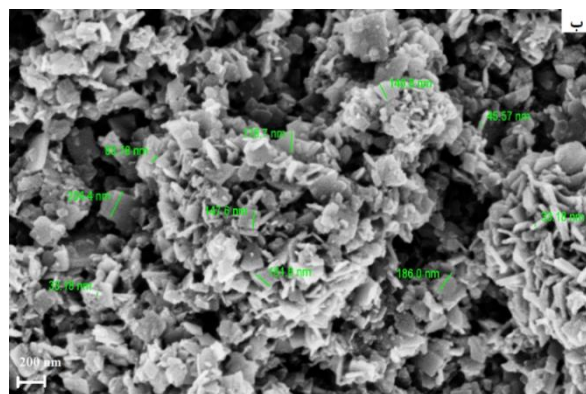
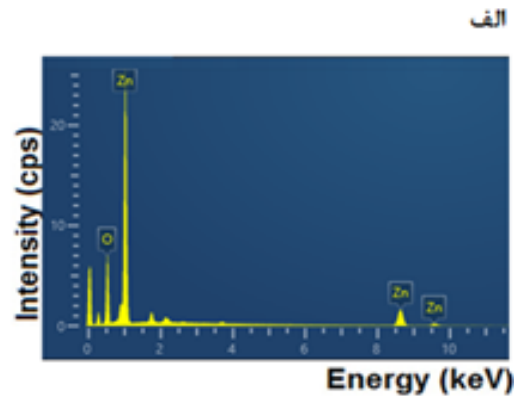
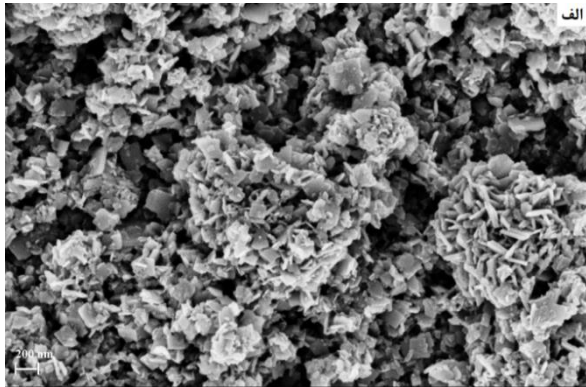
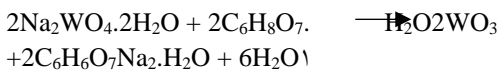
۳-۲-۱- بررسی ریزساختار نمونه نانومیل ZnO(NR) بر

روی جوانه‌ها و بدون جوانه‌ها

با توجه به اینکه رشد نانومیل‌های ZnO(NR) هم بر روی

بذر لایه^۱ (جوانه‌ها) (هم‌جنس با خودش) و بدون جوانه‌ها انجام

¹ Seed Layer



شکل ۸. تصاویر SEM نمونه WO₃ در بزرگ‌نمایی ۲۰۰ نانومتر به همراه آنالیز عنصری

جدول ۶. نتایج درصد اتمی و وزنی عناصر مشاهده شده در نمونه WO₃

	Weight %	Atomic %
O	۴۷/۷۸	۷۸/۹۰
W	۵۲/۲۲	۲۱/۱۰

۳-۲-۳- بررسی ریزساختار نمونه ZnO/WO₃

شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه WO₃ به همراه آنالیز عنصری را نشان می‌دهد. جدول ۷ درصد اتمی و وزنی عناصر موجود در نمونه ZnO/WO₃ مستخرج از طیف EDX را نشان می‌دهد.

شکل ۷. الف) نمودار EDX، ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی رویشی نانومپله‌های ZnO پوشش داده شده بر روی جوانه‌زا جدول ۵. نتایج درصد اتمی و وزنی عناصر مشاهده شده در نمونه

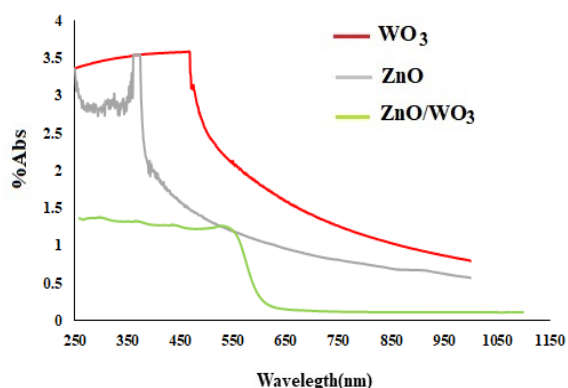
ZnO

	Weight %	Atomic %
O	۲۷/۳۲	۶۰/۹۹
Zn	۷۲/۳۲	۳۹/۰۱

۳-۲-۲- بررسی ریزساختار نمونه WO₃

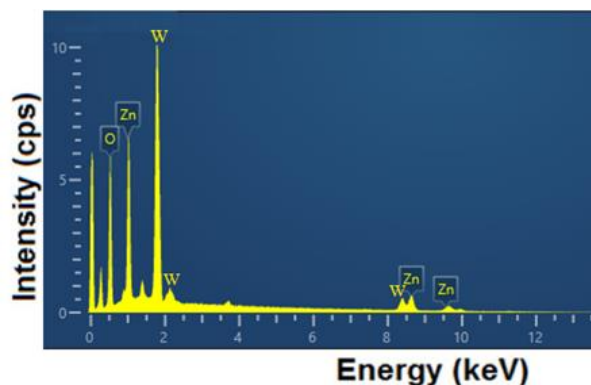
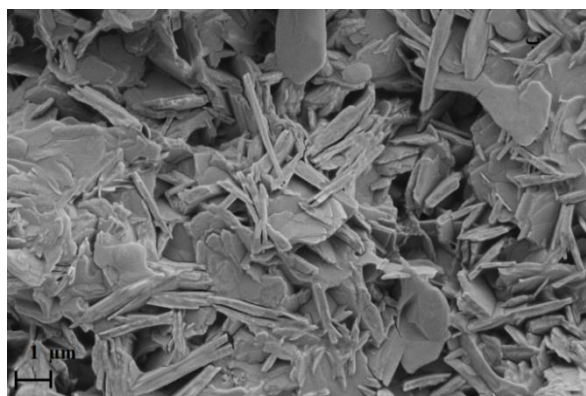
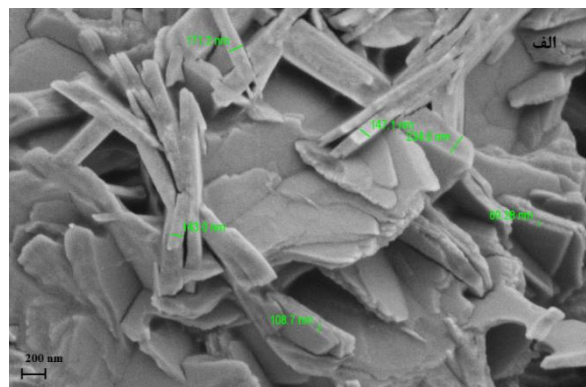
شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه WO₃ به همراه آنالیز عنصری را نشان می‌دهد. جدول ۶ درصد اتمی و وزنی عناصر موجود در نمونه WO₃ مستخرج از طیف EDX را نشان می‌دهد. در مرحله سنتز، WO₃ به دست آمده از سدیم تنگستات دی‌هیدرات با اسید سیتریک واکنش می‌دهد و مولکول‌های WO₃ را به وجود می‌آورد که این اتفاق شروع مرحله شکل‌گیری هسته‌ها است و در نهایت به شکل نانوصفحه‌های WO₃ رشد می‌کند. در ابتدا، نانوصفحه‌ها بی‌نظم هستند، اما با افزایش مدت زمانی که در اتوکلاو هستند این نانوصفحه‌ها منظم‌تر می‌شوند و شکل مستطیلی به خود می‌گیرند که در شکل ۸ نشان داده شده است. گفتنی است که نانوصفحه‌ها در اندازه‌های متفاوت شکل می‌گیرند که اندازه آن‌ها توسط زمان، آهنگ رشد و سایر عوامل محیطی قابل کنترل است.

شکاف باند نوری نمونه‌ها را نشان می‌دهند. همان‌گونه که طیف‌های جذبی نشان می‌دهند، لبه جذب برای نمونه در WO_3 و ZnO به ترتیب ناحیه تقریبی ۵۰۰ نانومتر و ۴۰۰ نانومتر واقع شده است. لبه جذب نمونه نانوکامپوزیت ZnO/WO_3 افزایش یافته است. نمودار $Tauc$ (برگرفته از نتایج DRS^1) برای محاسبه فاصله باند فوتوکاتالیست سنتز شده استفاده شد. مقادیر انرژی شکاف نوری که با برون‌یابی قسمت خطی $(\alpha hv)^2$ در مقابل (hv) برای نمونه‌های نانوذرات ZnO ، WO_3 ، نانوکامپوزیت ZnO/WO_3 (شکل ۱۱ و جدول ۸) تقریباً در محدوده ۳/۳ تا ۲/۶ eV به دست آمد. این نتایج با انرژی ناحیه ممنوعه نمونه‌های سنتز شده در تحقیق‌های دیگران مشابه است (Guerrero-Contreras & Caballero-Briones, 2015; Patila et al., 2000). در این روش، مقدار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv رسم می‌شود. سپس، در نقطه‌ای که جهت تقعر منحنی عوض می‌شود، خط مماسی منطبق می‌شود. محل برخورد این خط مماس، به شرطی که حتماً محور عمودی از سمت پایین به مقدار صفر محدود شده باشد، می‌تواند تخمین مناسبی از میزان انرژی شکاف باند نوری باشد (Zamani et al., 2023). همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، حضور WO_3 بر روی سطح ZnO باعث شده نانوکامپوزیت ZnO/WO_3 انرژی ناحیه ممنوعه کاهش یابد؛ به این دلیل که افزودن WO_3 باعث کاهش سرعت بازترکیب الکترون و حفره می‌شود و هدایت الکتریکی را افزایش می‌دهد. بنابراین می‌توان بحث‌های مربوط به فعالیت‌های فوتوکاتالیستی در محدوده نور مرئی را پیگیری کرد.



شکل ۱۰. طیف جذبی نمونه‌های نانوذرات ZnO ، WO_3 ،

نانوکامپوزیت ZnO/WO_3 برای تخمین انرژی شکاف باند نوری نمونه‌ها



شکل ۹. تصاویر SEM نمونه ZnO/WO_3 (الف) بزرگ‌نمایی ۲۰۰ نانومتر، (ب) بزرگ‌نمایی یک میکرومتر به همراه آنالیز عنصری EDX

جدول ۷. نتایج درصد اتمی و وزنی عناصر مشاهده‌شده در نمونه

ZnO/WO_3

	Weight %	Atomic %
O	۳۶/۶۸	۷۲/۰۵
W	۴۹/۲۲	۱۸/۱۰
Zn	۱۵/۱۰	۹/۸۵

۳-۳- مقایسه طیف جذبی و انرژی ناحیه ممنوعه نمونه‌های

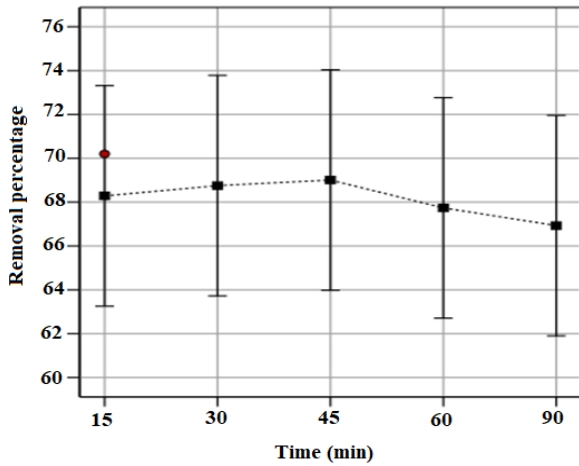
نانوذرات ZnO ، WO_3 ، نانوکامپوزیت ZnO/WO_3

شکل‌های ۱۰ و ۱۱ مقایسه طیف جذبی نمونه‌ها در محدوده فرابنفش و مرئی و همچنین نمودار تاک برای تخمین انرژی

¹. Diffuse Reflectance Spectroscopy

۳-۵- بررسی اثر زمان بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین به وسیله نانوذره و نانومیله ZnO

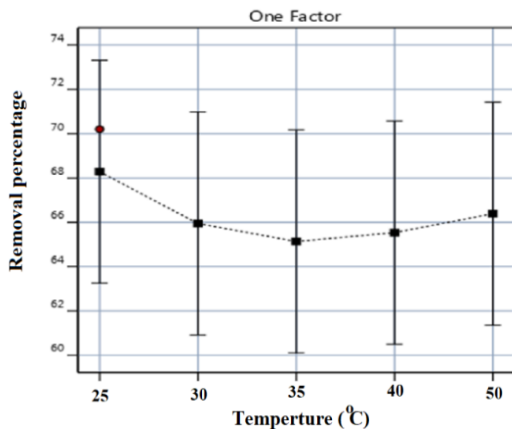
همان طور که در شکل ۱۳ مشاهده می شود با افزایش زمان تماس، از ۱۵ تا ۹۰ دقیقه، میزان حذف فوتوکاتالیستی افزایش چشمگیری نمی یابد.



شکل ۱۳. نمودار تأثیر زمان بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین به وسیله نانوذره و نانومیله ZnO

۳-۶- بررسی اثر دما بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین به وسیله نانوذره و نانومیله ZnO

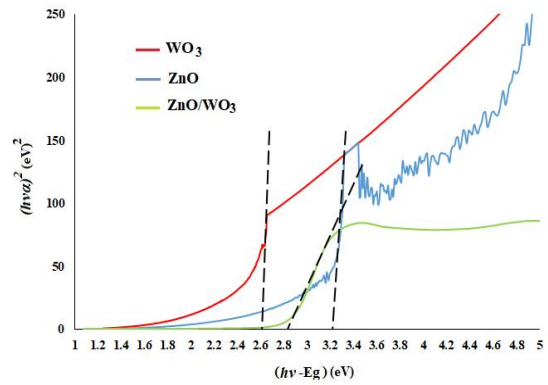
با توجه به شکل ۱۴ تأثیر دمایی در محدوده ۲۵-۵۰ درجه سلسیوس در انجام فرایند حذف فوتوکاتالیستی تأثیر چندانی نداشته است؛ یعنی دما به تنهایی در انجام فرایند هیچ گونه تأثیری ندارد.



شکل ۱۴. نمودار تأثیر دما بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین به وسیله نانوذره و نانومیله ZnO

۳-۷- بررسی اثر غلظت اولیه محلول متیلن گرین بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین به وسیله نانوذره و نانومیله ZnO

با توجه به شکل ۱۵، با افزایش میزان غلظت اولیه ماده رنگی متیلن گرین، میزان درصد حذف کاهش یافته است.



شکل ۱۱. نمودار تاک نمونه های نانوذرات ZnO، WO₃، نانوکامپوزیت ZnO/WO₃ برای تخمین انرژی شکاف باند نوری نمونه ها

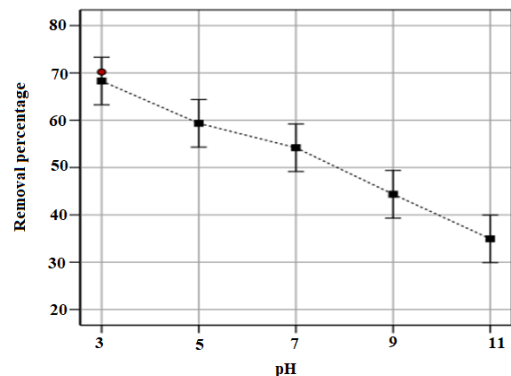
جدول ۸. مقایسه انرژی ناحیه ممنوعه نمونه های نانوذرات ZnO، WO₃، نانوکامپوزیت ZnO/WO₃

نمونه ها	ZnO	WO ₃	ZnO/WO ₃
Eg(eV)	۳/۲	۲/۶	۲/۸

با توجه به شکل های ۱۲ تا ۱۶ نتایج به دست آمده و تحلیل قسمت ANOVA نرم افزار به بررسی تأثیر pH، زمان، دما، سرعت اختلاط و مقدار کاتالیست پرداخته می شود.

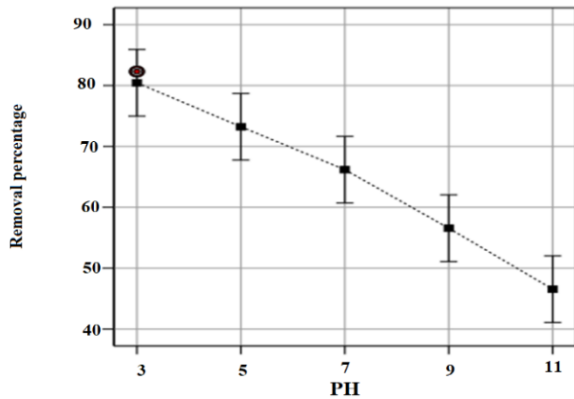
۳-۴- بررسی اثر pH بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین به وسیله نانوذره و نانومیله ZnO

با توجه به شکل ۱۲، حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین به وسیله نانوذره و نانومیله ZnO از محیط آبی کاملاً بستگی به pH محلول دارد؛ زیرا pH بر روی شارژ الکتریکی سطح کاتالیست اثر می گذارد و درجه یونیزاسیون را تغییر می دهد. نتایج اثر pH فرایند جذب در نمودار آمده است. در این مطالعه، pH بهینه بایشتترین راندمان حذف معادل ۳ است که دارای راندمان ۷۰/۲۰ است و با افزایش میزان pH درصد حذف کاهش یافته است.



شکل ۱۲. نمودار تأثیر pH بر حذف متیلن گرین به وسیله فرایند فوتوکاتالیستی توسط نانوذره و نانومیله ZnO

در نمودارهای زیر آمده است. در این مطالعه، pH بهینه بایشتین راندمان حذف معادل ۳ به دست آمده است و با افزایش میزان pH درصد حذف کاهش یافته است.



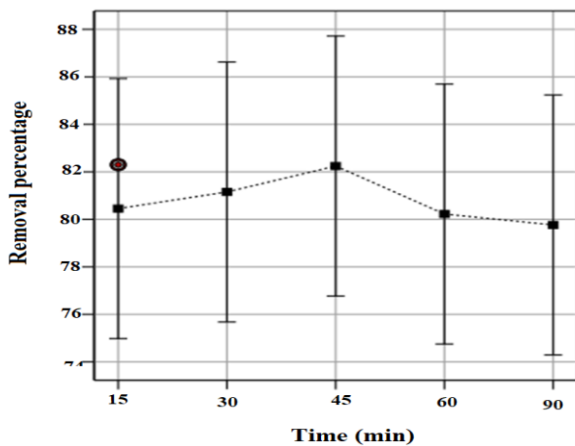
شکل ۱۷. نمودار تأثیر pH بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین

به وسیله نانوذره و نانومیله ZnO/WO_3

۳-۱۰- بررسی اثر زمان بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن

گرین به وسیله نانوذره و نانومیله ZnO/WO_3

همان‌طور که از شکل ۱۸ پیدا است، با افزایش زمان تماس، از ۱۵ تا ۹۰ دقیقه، میزان حذف فوتوکاتالیستی افزایش چشمگیری نمی‌یابد.



شکل ۱۸. بررسی اثر زمان در انجام فرایند فوتوکاتالیستی با

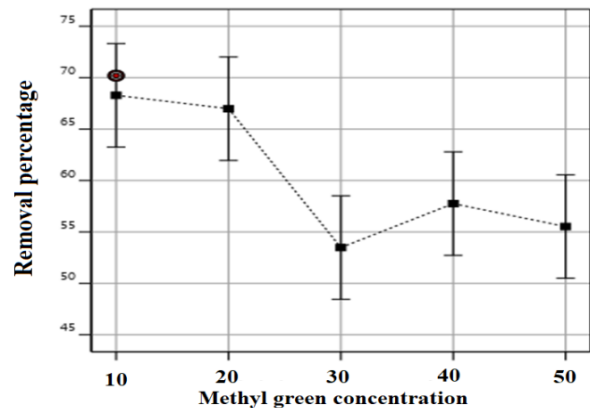
کاتالیست ZnO/WO_3

۳-۱۱- بررسی اثر دما بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین

به وسیله ZnO/WO_3

با توجه به شکل ۱۹، تأثیر دمایی در محدوده ۲۵-۵۰ درجه سلسیوس در انجام فرایند حذف فوتوکاتالیستی تأثیر چندانی نداشته است؛ یعنی دما به تنهایی در انجام فرایند هیچ‌گونه تأثیری ندارد.

به طوری که در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر از متیلن گرین درصد حذف آن از محلول به وسیله فرایند فوتوکاتالیستی به ۸۲/۳۰ درصد رسیده است.

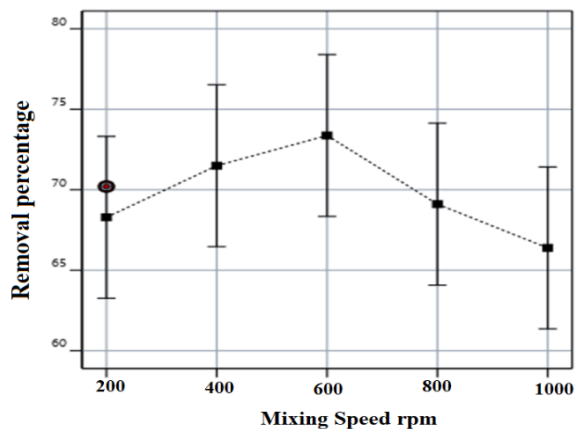


شکل ۱۵. بررسی اثر غلظت محلول متیلن گرین

۳-۸- بررسی سرعت اختلاط بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن

گرین به وسیله نانوذره و نانومیله ZnO

با توجه به شکل ۱۶، سرعت اختلاط از ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تأثیر چندانی در فرایند حذف فوتوکاتالیستی ندارد.



شکل ۱۶. بررسی اثر سرعت اختلاط بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن

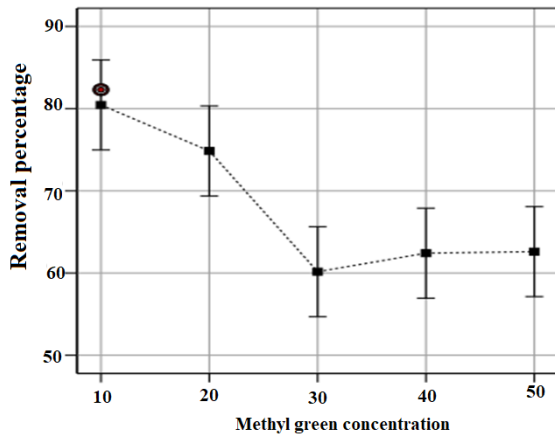
گرین به وسیله نانوذره و نانومیله ZnO

با توجه به شکل‌های ۱۷ تا ۲۱ و نتایج به دست آمده و تحلیل قسمت ANOVA نرم‌افزار به بررسی تأثیر pH، زمان، دما، سرعت اختلاط و مقدار کاتالیست پرداخته شده است.

۳-۹- بررسی اثر pH بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین

به وسیله نانوذره و نانومیله ZnO/WO_3

با توجه به شکل ۱۷، حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین به وسیله ZnO/WO_3 از محیط آبی کاملاً بستگی به pH محلول دارد؛ زیرا pH بر شارژ الکتریکی سطح کاتالیست اثر می‌گذارد و درجه یونیزاسیون را تغییر می‌دهد. نتایج اثر pH فرایند جذب

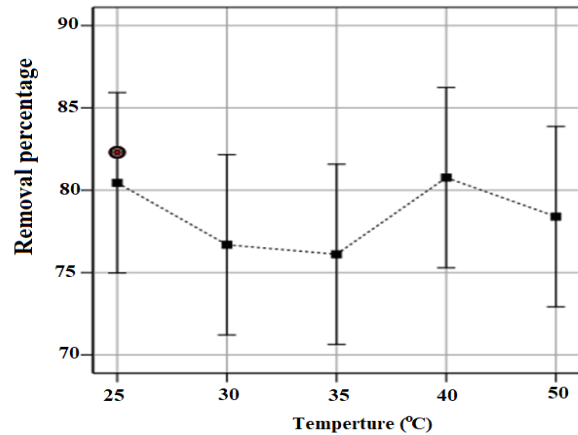


شکل ۲۰. بررسی اثر غلظت اولیه محلول متیلن گرین بر حذف متیلن گرین به وسیله فرایند فوتوکاتالیستی با کاتالیست ZnO/WO_3

بر خواص فوتوکاتالیستی مؤثر هستند، بلکه میزان انرژی ناحیه ممنوعه حاصله در حضور WO_3 بر نمونه هسته/ پوسته ZnO/WO_3 تأثیرگذار است. با توجه به نتایج به دست آمده، نانومیله های ZnO در حضور جوانه‌ها دارای ریخت‌شناسی یکنواخت و مرتب‌تری از نانومیله‌های بدون جوانه‌ها هستند. همچنین، نانوکامپوزیت ZnO/WO_3 با بهبود جداسازی و کاهش باز ترکیب الکترون - حفره به افزایش راندمان فوتوتخریب رنگ توسط فوتوکاتالیست منجر شدند. درصد حذف فرایند فوتوکاتالیستی به وسیله جوانه‌ها و نانومیله ZnO ۷۰/۲۰ درصد است، اما درصد آن به وسیله ZnO/WO_3 به ۸۲/۳۰ رسیده است که شرایط بهینه به دست آمده در فرایند فوتوکاتالیستی $pH=3$ ، زمان ۱۵ دقیقه و دمای ۲۵ درجه سلسیوس و سرعت اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه و مقدار کاتالیست ۰/۱ گرم است. با توجه به تحلیل نتایج به وسیله نرم‌افزار Design Expert پارامترهای مهم، در حذف فوتوکاتالیستی به وسیله جوانه‌ها و نانومیله، pH ، زمان و غلظت اولیه متیلن گرین هستند، اما با کاتالیست ZnO/WO_3 ، pH ، زمان، دما و غلظت اولیه متیلن گرین هستند. غلظت اولیه محلول متیلن گرین و pH بیشترین تأثیر را در فرایند فوتوکاتالیستی داشتند.

سپاسگزاری

از آقایان طاهری و علیزاده، که در تکمیل پژوهش اینجانب از هیچ کمکی دریغ نکردند، کمال تشکر و امتنان را دارم.



شکل ۱۹. بررسی اثر دما در انجام فرایند فوتوکاتالیستی با کاتالیست ZnO/WO_3

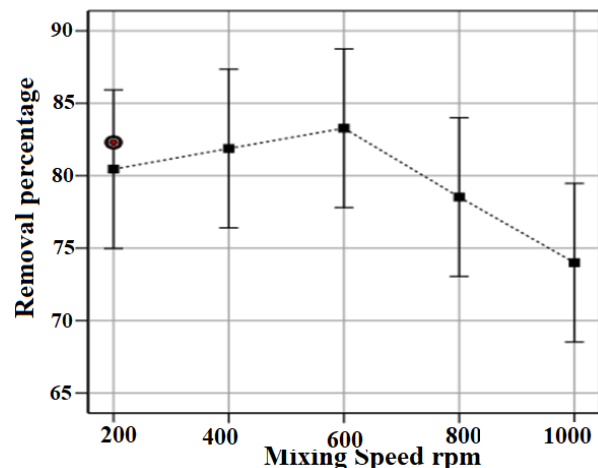
۱۲-۳- بررسی اثر غلظت اولیه محلول متیلن گرین بر حذف

فوتوکاتالیستی متیل گرین به وسیله ZnO/WO_3

با توجه به شکل ۲۰، با افزایش میزان غلظت اولیه ماده رنگی متیلن گرین، میزان درصد حذف کاهش یافته است. به طوری که در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر از متیلن گرین درصد حذف آن از محلول به وسیله فرایند فوتوکاتالیستی به ۸۲/۳۰ درصد رسیده است.

۱۳-۳- بررسی سرعت اختلاط بر حذف فوتوکاتالیستی

متیلن گرین به وسیله ZnO/WO_3



شکل ۲۱. بررسی اثر سرعت اختلاط بر حذف متیلن گرین به وسیله فرایند فوتوکاتالیستی با کاتالیست ZnO/WO_3

۵. نتیجه گیری

نتایج تحقیقات حاضر نشان داد که نه تنها ریخت‌شناسی نانوذرات و نانومیله های ZnO به همراه جوانه‌ها و بدون جوانه‌ها

مراجعه

18. Zamani, M., Jamali-Sheini, F., & Cheraghizade, M. (2023). Space-charge-limited current passivation of the self-powered and ultraviolet-to-visible range bilayer p-Si/n-Bi₂S₃ heterojunction photodetector by Ag coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 933, 167665. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167665>.
19. Zhao, Y., Feng, Z.C., & Liang, Y., (2000). Pulsed laser deposition of WO₃-base film for NO₂ gas sensor application. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 66, 171-173. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00326-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00326-9)
1. Abdul-Rani, A. M., & Mahamat, A. T. Z. (2013). Analysis on Cu-WC-Si as electrode for advancement in electro-discharge machining. *International Journal of Materials and Product Technology* 15, 47(1-4): 241-257. <https://doi.org/10.1504/IJMP.2013.058969>
2. Cao, L. (2010). Superhydrophobic surface: Design, Fabrication, and Application, Department of Chemical and petroleum Engineering, Swanson School of Engineering. <https://search.proquest.com/openview/355103a22f419f10affd2349e55ea019/1?pq-origsite=gscholar&cbl=18750>
3. Ebrahimi, M., Samadi, M., Yousefzadeh, S., Soltani, M., Rahimi, A., Chou, T.-c, Chen, L.-C., Chen, K.-H., & Moshfegh, A.Z, (2017). Improved solar-driven photocatalytic activity of hybrid graphene quantum dots/ZnO nanowires: a direct Z-Scheme mechanism, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 367-375. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01738>
4. Fujishima, A., & Zhang, X. (2006). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *ComptesRendus Chimie*, 9 (5-6), 750-760. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.055>
5. Ghasaban, S., Atai, M., & Imani, M., (2017). Simple mass production of zinc oxide nanostructures via low-temperature hydrothermal synthesis, *Materials Research Express*, 4, 035010. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa5dcc>
6. Guerrero-Contreras, J., & Caballero-Briones, F. (2015). Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variation of the Hummers method. *Materials chemistry and physics*, 153, 209-220. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.005>
7. Huang, M., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R., & Yang, P., (2001). Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science*, 292 (5523), 1897-1899. <https://doi.org/10.1126/science.1060367>
8. Kolytyn, Y., Nikitenko, SI, & Gedanken, A., (2002). The Sonochemical Preparation of Tungston Oxide Nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 12 (4), 1107-1110. <https://doi.org/10.1039/B106036H>
9. Kurudirek, S.V., Pradel, K.C., & Summers, C.J., (2017). Low-temperature hydrothermally grown 100 μm vertically well-aligned ultralong and ultradense ZnO nanorod arrays with improved PL property, *Journal of Alloys and Compounds*, 702, 700-709. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.273>
10. Li, F., Jiang, Y., Hu, L., Liu, L., Li, Z., & Huang, X., (2009). Structural and Luminescent Properties of ZnO Nanorods and ZnO/ZnS Nanocomposites, *Journal of Alloys and Compounds*. 474, 1 531-535. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.149>
11. Monshi, A., & Soltan Attar, S. (2008). Applying a new method in the measurement of nanoparticles using Scherer's relation and X-ray diffraction. *Journal of Advanced Processes in Materials Engineering*, 2 (6), 9-19. <https://sanad.iau.ir/Journal/ma/Article/1090042>
12. Naghibi, S., FaghihiSani, M.A., & Madaah Hosseini, H.R., (2014). Application of the statistical Taguchi method to optimize TiO₂ nanoparticles synthesis by the hydrothermal assisted sol-gel technique. *Ceramics International*. 40, 4193-4201. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.077>
13. Ozgar, U., Alivov, Ya.I, Liu, C., & Teke, A. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4), 041301-1. DOI:10.1063/1.1992666
14. Patila, P. S., Patilb, P. R., & Ennaoui, E. A. (2000). Characterization of ultrasonic spray pyrolyzed tungsten oxide thin films. *Thin Solid Films*, 370 (1-2), 38-44. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)00745-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)00745-8)
15. Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizadeh, E., & Moshfegh, A.Z., (2016). Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis, *Thin Solid Films*, 605, 2-19. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.064>
16. Tian, H., Fan, H., Guo, H., & Song, N. (2014). Solution- based synthesis of ZnO/carbon nanostructure by chemical coupling for high performance gas sensors. *Sensor and Actuator B*, 195, 132-139. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.016>
17. Wang, Z.L., (2007). Piezoelectric nanostructures: From growth phenomena to electric nanogenerators, *Mrs Bulletin*. 32 (2), 109-116. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.42>

پیوست

جدول ۱. طراحی آزمایش به روش تاگوچی برای کاتالیست نانوذره و نانومیله ZnO

File Version		12.0.3.0							
Study Type		Factorial				Subtype		Randomized	
Design Type		Taguchi OA				Runs		25	
Design Model		Main Effects				Blocks		No Blocks	
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Response 1	Response 2	
Run	A:ph	B: time	C: temperture	D: غلظت اولیه متیل گرین	E: سرعت اختلاط	F: کاتالیست	غلظتنهایی	درصد حذف	
		min	c	ppm	Rpm	gr	ppm	%	
1	3	15	25	10	200	0.1	2.98	70.2	
2	11	15	50	40	600	0.1	29.91	25.22	
3	3	45	35	30	600	0.1	12.11	59.63	
4	5	15	30	30	800	0.1	17.45	41.83	
5	3	90	50	50	1000	0.1	25.41	49.18	
6	9	60	30	50	600	0.1	32.14	35.72	
7	5	30	35	40	1000	0.1	21.54	46.15	
8	11	60	35	20	200	0.1	14.25	28.75	
9	5	60	50	10	400	0.1	3.64	63.6	
10	7	90	30	40	200	0.1	22.62	43.45	
11	7	45	50	20	800	0.1	9.11	54.45	
12	5	90	25	20	600	0.1	8.01	59.95	
13	7	60	25	30	1000	0.1	19.63	34.56	
14	11	90	40	30	400	0.1	23.65	21.16	
15	5	45	40	50	200	0.1	28.91	42.18	
16	3	60	40	40	800	0.1	18.62	53.45	
17	9	15	40	20	1000	0.1	11.62	41.9	
18	9	30	50	30	200	0.1	22.11	26.30	
19	3	30	30	20	400	0.1	6.81	65.95	
20	11	30	25	50	800	0.1	36.52	26.96	
21	11	45	30	10	1000	0.1	7.04	29.60	
22	9	90	35	10	800	0.1	6.17	38.30	
23	7	15	35	50	400	0.1	30.17	39.66	
24	9	45	25	40	400	0.1	25.37	36.57	
25	7	30	40	10	600	0.1	4.42	55.80	

جدول ۲. تحلیل واریانس ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	2440.44	20	122.02	159.57	< 0.0001	significant
A-ph	239.50	4	59.88	78.30	0.0005	
B-time	21.66	4	5.41	7.08	0.0421	
C-temperture	7.81	4	1.95	2.55	0.1930	
D- غلظت اولیه متیل گرین	2166.62	4	541.66	708.33	< 0.0001	
E- سرعت اختلاط	4.84	4	1.21	1.58	0.3336	
Residual	3.06	4	0.7647			
Cor Total	2443.50	24				

جدول ۳. طراحی آزمایش به روش تاگوچی برای کاتالیست ZnO/WO₃

Run	Factor 1 A:ph	Factor 2 B: time min	Factor 3 C: temperture c	Factor 4 D: غلظت اولیه ۰ متیل گرین ppm	Factor 5 E: سرعت اختلاط rpm	Factor 6 F: کاتالیست gr	Response 1 غلظت نهایی ppm	Response 2 درصد حذف %
1	3	15	25	10	200	0.1	1.77	82.30
2	11	15	50	40	600	0.1	28.41	28.97
3	3	45	35	30	600	0.1	10.81	63.96
4	5	15	30	30	800	0.1	16.25	45.83
5	3	90	50	50	1000	0.1	24.01	51.98
6	9	60	30	50	600	0.1	30.30	39.40
7	5	30	35	40	1000	0.1	21.22	46.95
8	11	60	35	20	200	0.1	13.01	34.95
9	5	60	50	10	400	0.1	2.41	75.90
10	7	90	30	40	200	0.1	21.11	47.22
11	7	45	50	20	800	0.1	7.95	60.25
12	5	90	25	20	600	0.1	6.77	66.15
13	7	60	25	30	1000	0.1	18.33	38.90
14	11	90	40	30	400	0.1	21.25	29.16
15	5	45	40	50	200	0.1	21.41	57.18
16	3	60	40	40	800	0.1	17.22	56.95
17	9	15	40	20	1000	0.1	10.33	48.35
18	9	30	50	30	200	0.1	20.61	31.30
19	3	30	30	20	400	0.1	5.42	72.90
20	11	30	25	50	800	0.1	34.50	31.00
21	11	45	30	10	1000	0.1	6.55	34.50
22	9	90	35	10	800	0.1	5.07	49.30
23	7	15	35	50	400	0.1	29.10	41.80
24	9	45	25	40	400	0.1	23.87	40.32
25	7	30	40	10	600	0.1	3.14	68.60

جدول ۴. ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	2226.38	20	111.32	254.10	< 0.0001	significant
A-ph	248.05	4	62.01	141.55	0.0001	
B-time	30.30	4	7.57	17.29	0.0086	
C-temperture	16.76	4	4.19	9.56	0.0252	
D- غلظت اولیه متیل گرین	1929.29	4	482.32	1100.98	< 0.0001	
E- سرعت اختلاط	1.99	4	0.4967	1.13	0.4530	
Residual	1.75	4	0.4381			
Cor Total	2228.14	24				