

بهبود خواص فوتوکاتالیستی کادمیم سولفید در اثر دوپه کردن آن با هولمیم و مقایسه خواص فوتوکاتالیستی این ترکیبات با دوپه مشابه از ساماریم

بهزاد سلطانی^{۱*}، علیرضا امانی قدیم^۱، یونس حنیفه پور^۲ و حسن هدایی^۱

^۱ تبریز، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

^۲ دانشگاه یئونگنام، کره جنوبی

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۱/۰۵

تاریخ تصحیح: ۹۵/۱۰/۱۹

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۷/۰۵

چکیده

در کار پژوهشی حاضر، نانوذرات کادمیم سولفید دوپه شده با درصدهای مختلفی از هولمیم، به روش هیدروترمال بطور موفقیت آمیز سنتز گردید. ویژگی‌های این محصولات با روش‌های *XRD*، *SEM*، *EDX*، *DRS* و *UV-Vis* مورد بررسی قرار گرفتند. کارایی فوتوکاتالیستی ترکیبات سنتز شده، با معیار حذف ماده رنگزای آلی راکنیو قرمز ۴۳ تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت که بیشترین راندمان رنگ‌زدایی، در نمونه دوپه شده ۸ درصد از هولمیم به دست آمد. بازده تخریب ماده رنگزای آلی در ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول به غلظت ۳۰ میلی‌گرم در لیتر در حضور نمونه دوپه شده حاوی ۸ درصد از هولمیم بیش از ۹۸ درصد بود. وقتی یون Ho^{3+} در شبکه CdS دوپه می‌شود، به عنوان یک حدواسط برای انتقال بار سطحی در داخل شبکه عمل کرده و موجب افزایش تولید آنیون رادیکال فعال سوپر اکسید به عنوان عامل اصلی تخریب رنگ می‌شود. علاوه بر این، تاثیر حضور انواع رابنده‌های رادیکال و میزان بازدارندگی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان دادند که I^- ، CO_3^{2-} و $S_2O_3^{2-}$ و هیدروکینون دارای خاصیت بازدارندگی قابل توجه در مقابل فعالیت فوتوکاتالیستی کادمیم سولفید دوپه شده هولمیم بودند اما در حضور ۱- بوتانول و SO_4^{2-} این خاصیت کمتر دیده می‌شد.

واژگان کلیدی: فوتوکاتالیست، نانو کادمیم سولفید، هولمیم

۱- مقدمه

رنگ‌های سنتزی که حلقه آروماتیک در ساختار خود دارند، جهش‌زا و سرطان‌زا بوده و آسیب جدی به بدن انسان از جمله صدمه به کلیه‌ها، اندام‌های تولید مثل، مغز، کبد و سیستم اعصاب مرکزی وارد می‌کنند [۱]. رنگ‌های شامل گروه آزو نیز جزء مواد آلی سخت تجزیه پذیر و پایدار محسوب می‌شوند که از نظر ساختار شیمیایی، حلقه‌های آروماتیک در آن‌ها توسط یک یا چند گروه آزو به یکدیگر متصل شده‌اند [۱ و ۲] و باکتری‌ها کارایی لازم را در تجزیه آن‌ها ندارند. بنابراین رنگ‌زدایی از فاضلاب صنایعی نظیر نساجی پیش از آنکه وارد منابع آبی شوند، یکی از مهم‌ترین مسائل زیست محیطی، و از موضوعات اصلی شیمی سبز به شمار می‌رود [۳].

سیستم‌های متعارف تصفیه از قبیل فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی قادر به حذف این نوع آلاینده‌ها تا حد استانداردهای زیست محیطی نیستند. روش جذب سطحی، اسمز معکوس و انعقاد تنها می‌توانند آلودگی‌ها را از یک فاز به فاز دیگر منتقل کنند و نیاز به تصفیه مجدد دارند [۴-۶]. حذف کامل رنگ‌ها با روش‌های رایجی نظیر رسوبگیری، فیلتراسیون غشایی یا اولترافیلتراسیون^۱، شناورسازی، بیولوژیکی هوازی و بی‌هوازی امکان‌پذیر نمی‌باشد. محدودیت‌های ذاتی نظیر راندمان پایین، لجن‌ها، آلودگی‌های ثانوی و هزینه‌های زیاد از معایب اینگونه روش‌هاست [۱]. به همین دلیل، روش‌های اکسیداسیون پیشرفته در سال‌های اخیر مطلوبیت زیادی پیدا کرده‌اند که یکی از این روش‌ها، روش فوتوکاتالیستی برای حذف آلاینده‌ها می‌باشد [۷-۱۲].

در فرآیندهای فوتوکاتالیستی، از نانوذرات نیمه‌هادی مانند TiO_2 ، ZnO ، ZnS و CdS به عنوان فوتوکاتالیست استفاده می‌شود. در مواد نیمه‌هادی، سطوح انرژی الکترون‌ها پیوسته نبوده و بین نوار ظرفیت و نوار هدایت، شکاف انرژی^۲ وجود دارد [۱۳ و ۱۴] که با تابش فوتون‌هایی با طول موج مناسب، الکترون‌ها تهییج شده و از باند ظرفیت به باند هدایت منتقل شده و در نتیجه، یک الکترون اضافی در باند هدایت و یک جای خالی الکترون (حفره) در باند ظرفیت باقی می‌ماند. الکترون تهییج شده می‌تواند در حضور اکسیژن هوا و در محیط آبی، رادیکال هیدروکسیل تولید نماید که بسیار فعال بوده و آلاینده‌ها را تخریب می‌نماید و نهایتاً منجر به تولید CO_2 و H_2O خواهد شد [۱۵-۱۶]. نانو مواد نیمه‌هادی علاوه بر خواص فوتوکاتالیستی، کاربردهای وسیعی در سلول‌های خورشیدی، دیودهای نورگسیل، سنسورهای گازی، سطوح خودتمیز شونده، وسایل الکترونیک، تجزیه آب و تولید هیدروژن و... دارند [۱۷-۱۸].

هدف از این کار پژوهشی، بررسی افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی CdS به واسطه دوپ کردن آن با هولمیوم می‌باشد. بر اساس بررسی کامل انجام شده از منابع تنها پژوهش انجام یافته در مورد دوپینگ کادمیوم سولفید با هولمیوم توسط دی^۳ و همکارانش گزارش شده است [۱۹]. در پژوهش گزارش شده، دی و همکارانش، کادمیوم سولفید دوپه شده با هولمیوم را به روش فرونشانی ذوب سنتز نموده و خواص لومینسانس آن را بررسی نمودند. لذا در کار پژوهشی حاضر، ابتدا نانوذرات کادمیوم سولفید و کادمیوم سولفید دوپه شده با هولمیوم (با در صد‌های مولی مختلف) به روش هیدروترمال سنتز شده و با روش‌های XRD ، SEM ، EDX و DRS شناسایی گردیدند. کارآیی نانوذرات سنتز شده در حذف ماده رنگزای راکتیو قرمز ۴۳ (RRed 43) مورد ارزیابی قرار گرفت. در این تحقیق از روش هیدروترمال استفاده گردید که روشی آسان، ملایم و عملی است [۲۰] و از CdS به عنوان فوتوکاتالیست استفاده گردید که باند گپ انرژی آن در ناحیه مرئی بوده و برابر $2/42$ الکترون ولت می‌باشد

¹Ultra-Filtration

² Band gap

³Dey

[۲۱-۲۲]. کادمیم سولفید به تنهایی خواص فوتوکاتالیستی اندکی را نشان می‌دهد چون الکترون‌ها و حفره‌های آن به سرعت بازترکیب می‌شوند [۲۳]. بنابراین، دوپینگ ناخالصی‌ها به CdS می‌تواند با عنوان یک زمینه مطالعاتی برای افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی آن باشد و طبق بررسی‌های انجام یافته گزارش‌های اندکی در مورد دوپینگ لانتانیدها به CdS وجود دارد و گزارشی مبنی بر دوپینگ کاتیون‌های هولمیم (Ho^{3+}) به CdS آن هم به روش هیدروترمال مشاهده نگردیده است.

۲- قسمت تجربی

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: کادمیم نیترات چهار آبه با فرمول $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، پودر گوگرد (S)، هیدرازین هیدرات ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)، هولمیم نیترات پنج آبه با فرمول $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، ساماریم نیترات شش آبه با فرمول $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ که همگی از تولیدات شرکت Merck تهیه گردیدند.

۲-۱- سنتز کادمیم سولفید

۵ میلی مول $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ معادل ۱/۵۴ گرم و ۵ میلی مول پودر گوگرد معادل ۰/۱۶ گرم را به ۴۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده و به مدت ۱۰ دقیقه به هم زدیم اما واکنشی مشاهده نگردید. سپس $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ به عنوان عامل کاهنده جهت احیای گوگرد و تبدیل آن به S^{2-} قطره قطره به محلول اضافه شدند. واکنش به سرعت انجام شده و رسوب سفید رنگی تشکیل گردید. برای تکمیل واکنش، اندکی NaOH اضافه کرده و pH محلول به حدود ۸/۵ رسانیده شد. محلول به مدت یک ساعت به هم زده شده سپس به یک اتوکلاو با محفظه تفلونی ۶۰ میلی لیتری منتقل شده و به مدت ۴۸ ساعت و در دمای 180°C در داخل کوره قرار گرفت. پس از انجام واکنش‌ها در یک فرایند هیدروترمال، اتوکلاو به صورت طبیعی و در دمای اتاق سرد شده و رسوب زرد رنگ کادمیم سولفید [۲۴] به دست آمد. این محصول، چندین بار با آب و اتانول شستشو و سانتیفیوژ گردید تا ناخالصی‌ها جدا شوند و سپس، به مدت ۸ ساعت در دمای 60°C خشک گردید.

۲-۲- سنتز کادمیم سولفید دوپه شده با کاتیون‌های هولمیم (Ho^{3+})

این سری از مواد با فرمول پیشنهادی $\text{Ho}_x\text{Cd}_{1-2x}\text{S}$ نشان داده شدند. روش تهیه آن‌ها نیز مانند روش تهیه CdS است با این تفاوت که، مقادیر مول مشخصی از کادمیم نیترات چهار آبه در قسمت ۱-۲ کم گردیده و مقادیری $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ به آن‌ها اضافه می‌گردد و بدین ترتیب، کادمیم سولفید دوپه شده با هولمیم با درصدهای مولی ۴، ۸ و ۱۲ درصد از هولمیم سنتز گردید.

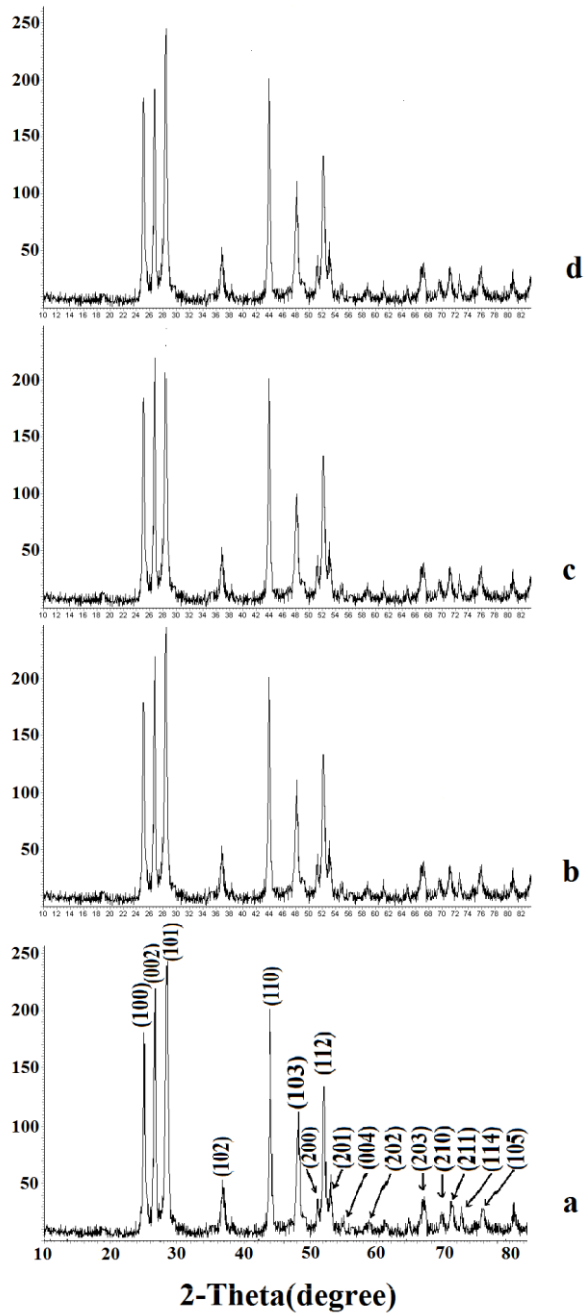
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی الگوهای XRD

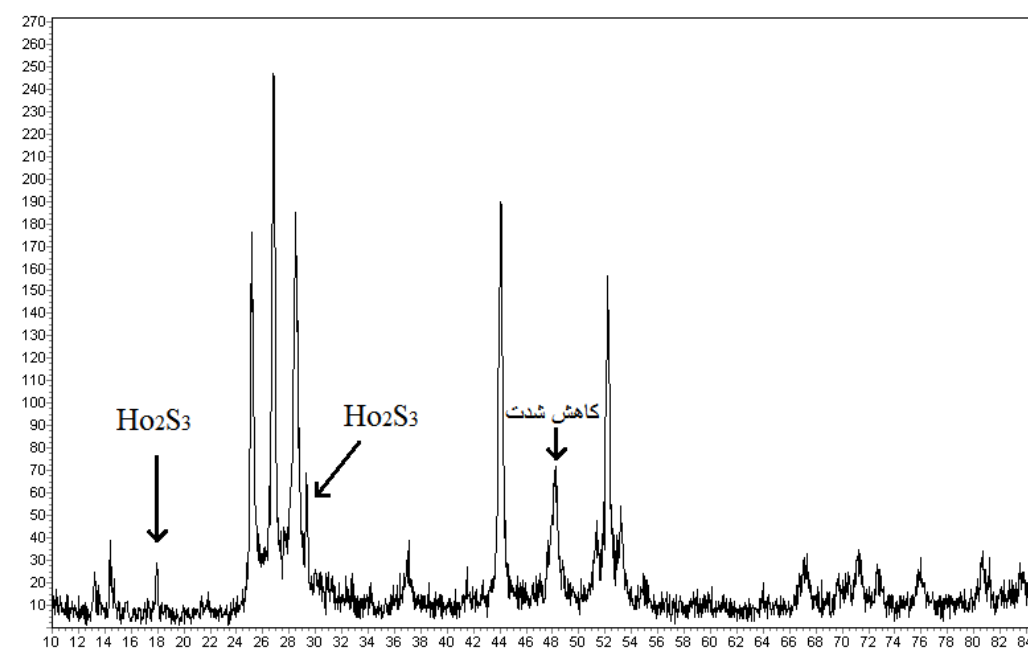
پراش اشعه X نشان می‌دهد که نانوکریستال‌های سنتز شده در فاز هگزاگونال بوده که این منتج از همخوانی پیکها با الگوی مرجع (JCPDS No. 10-0454) با مقادیر پارامترهای شبکه بلوری $a=4/121\text{\AA}$ و $c=6/682\text{\AA}$ می‌باشد. صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲)، (۲۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۲)، (۲۰۳)، (۲۱۰)، (۲۱۱)، (۱۱۴)، (۱۰۵) به ترتیب به زاویه‌های 2θ ۷۵/۹ و ۷۲/۸ درجه تعلق دارد [۲۵]. در شکل (۱)، طیف‌های XRD مربوط به CdS که با درصدهای مختلفی از کاتیون‌های هولمیم دوپه شده است با همدیگر مقایسه شده‌اند.

این الگو نشان می‌دهد که در غلظت‌های مختلفی از دوپه شونده، فاز کریستالی هگزاگونال مربوط به CdS حفظ شده و در اثر دوپه کردن، هیچگونه پیک اضافی ایجاد نگردیده و در نتیجه، تغییری در صفحات کریستال‌ها به وجود نیامده است. از این موضوع معلوم می‌شود که کاتیون‌های هولمیم به خوبی در شبکه کریستال جایگیری کرده و ساختار کریستالی را تغییر نداده‌اند و روش هیدروترمال بکار رفته بطور موفقیت آمیز در سنتز نمونه‌ها جواب داده است و نیز تیز بودن پیک‌ها بیانگر کریستالینته بالای محصولات تولید شده می‌باشد. همچنین، هیچگونه شیفت قابل مشاهده‌ای در پیک‌ها به سمت راست یا چپ دیده نمی‌شود و این بدان معنی است که در اثر دوپه کردن هولمیم، تغییری در ابعاد سلول واحد ایجاد نگردیده است [۲۶] و این نیز می‌تواند به این علت باشد که شعاع یونی هولمیم (۰/۰۹۸ نانومتر) تفاوت چندانی با شعاع یونی کادمیم (۰/۰۹۷ نانومتر) ندارد.

البته دوپه ۰/۱۲ از هولمیم نیز انجام گردید که به دلیل افزایش درصد H_2S_3 در آن و در نتیجه، افزایش نقص در کریستال، تا حدودی ساختار کریستالی به هم خورده که در شکل (۲) قابل مشاهده است. با جانشین شدن هولمیم سه ظرفیتی به جای کادمیم دو ظرفیتی، کمبود گوگرد در کریستال به وجود خواهد آمد که این کمبود در دو په ۰/۱۲ موجب کاهش کریستالیزاسیون گردیده است.



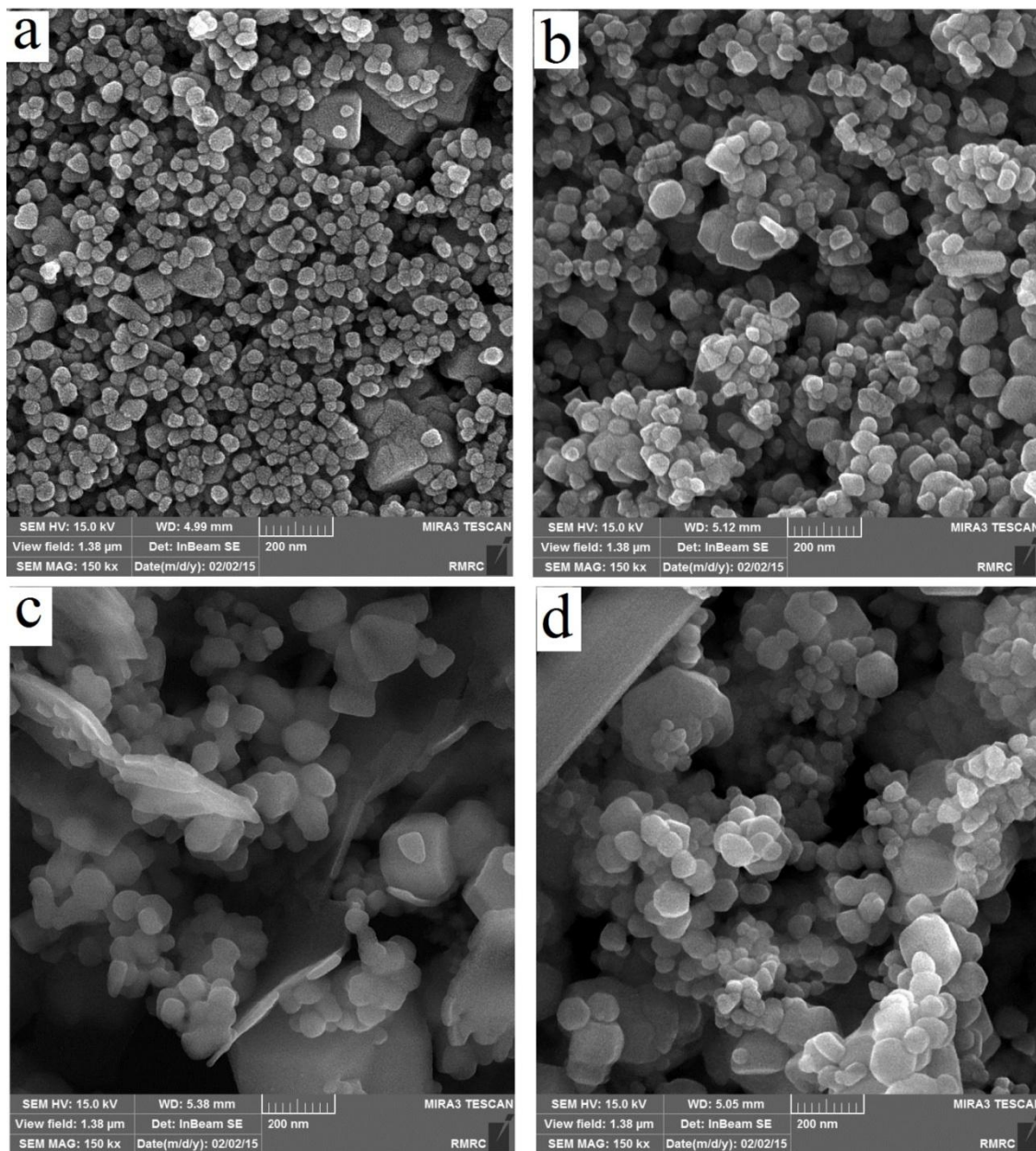
شکل ۱- الگوی XRD کادمیم سولفید دوپه شده با هولمیم با درصدهای دوپه مختلف (a) بدون دوپه (b) ۰/۰۲ (c) ۰/۰۴ (d) ۰/۰۸



شکل ۲- کاهش میزان کریستالیزاسیون در دوپه ۰/۱۲ از هولمیم

۲-۳- مورفولوژی CdS دوپه شده با کاتیون های Ho^{3+}

جهت تعیین سایز و شکل نانوذرات سنتز شده تصاویر SEM در بزرگنمایی های مختلف از ذرات گرفته شد که در شکل (۳) مورفولوژی نانو ساختارهای سنتز شده با فرمول شیمیایی $\text{Ho}_x\text{Cd}_{1-2x}\text{S}$ با درصدهای مختلف دوپه و بدون دوپه CdS آورده شده است. در تصویر a نانوذرات کروی و یکسان با قطر در حدود ۶۰-۲۰ نانومتر با مقدار کمی تراکم قابل مشاهده هستند و بعد از دوپه که در تصاویر b-d قابل مشاهده است قطر ذرات در حدود ۷۰-۳۰ نانومتر شده و دوپه شدن Ho^{3+} به ذرات CdS دیده می شود و این دوپه شدن تغییری در مورفولوژی ذرات CdS ایجاد نکرده است. با دوپه کردن هولمیم به کادمیم سولفید، هیچگونه تغییری در صفحات کریستال به وجود نیامده و فاز هگزاگونال دست نخورده باقیمانده است که این مساله توسط نتایج XRD نیز تایید می گردد. اما مورفولوژی ظاهری تغییر کرده و نانو ساختارهای سنتز شده تا حدودی به هم چسبیده اند. تجمع این نانو ساختارها در اثر دوپه کردن یون های Ho^{3+} می تواند به این دلیل باشد که به علت تشکیل Ho_2S_3 کمبود گوگرد در کریستال ایجاد خواهد شد و احتمالاً نانو ذرات سعی می کنند با تماس با یکدیگر، این خلا گوگرد را جبران کنند بدون اینکه در پیک های XRD تغییری ایجاد شده باشد. البته این تجمع نوعی عیب محسوب می شود که سطح تماس نانو ساختارها را کاهش خواهد داد.

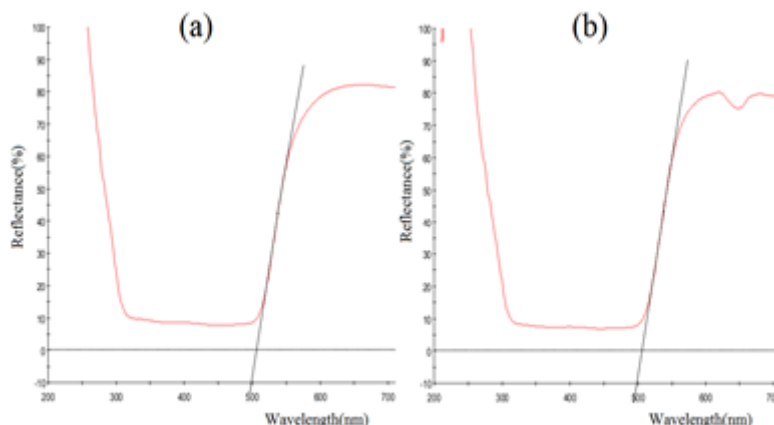


شکل ۳- تصاویر SEM کادمیم سولفید دوپه شده با هولیمیم با درصدهای مختلف. (a) بدون دوپه (b) ۰/۰۴ (c) ۰/۰۸ (d) ۰/۱۲.

۳-۳- بررسی طیف‌های DRS^۱ مربوط به CdS و ترکیبات دوپه شده آن با هولیمیم

برای بررسی خواص جذب نوری CdS و ترکیبات دوپه شده ۰/۰۸ آن با هولیمیم، آزمون DRS در محدوده طول موج‌های ۱۰۰۰-۲۰۰ نانومتر انجام شد و منحنی‌های مربوط به آن تهیه گردید که در شکل ۴ مشاهده می‌شود.

^۱Diffuse Reflectance Spectroscopy



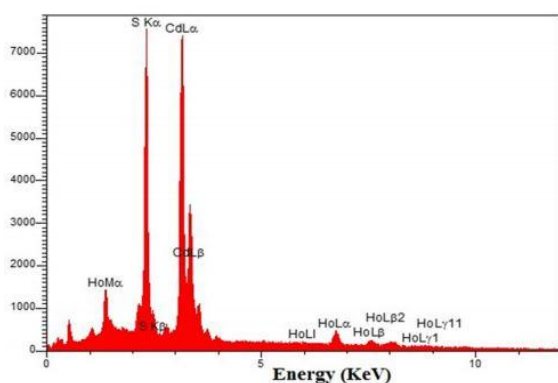
شکل ۴- طیف DRS مربوط به (a) کادمیم سولفید (b) کادمیم سولفید با دوپه ۰/۰۸ از هولمیم

همانطور که در شکل (۴) دیده می شود طول موج مربوط به لبه جذب در حدود ۵۰۰ نانومتر است که تطابق خوبی با یافته‌های UV-Vis (۵۰۳ نانومتر) دارد. هیچگونه شیفت قرمز یا شیفت آبی در لبه جذب در اثر دوپه کردن هولمیم ایجاد نشده و این بدان معنی است که در اثر دوپه کردن، تغییری در باندگپ به وجود نیامده [۲۱] و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی در نمونه‌های دوپه شده به علت کاهش باندگپ نمی‌باشد بلکه به دام انداختن الکترون و حفره توسط دوپه کننده‌ها و افزایش زمان باز ترکیب الکترون - حفره موجب افزایش کارایی آن به عنوان فوتوکاتالیست شده است [۱، ۲۵، ۲۶].

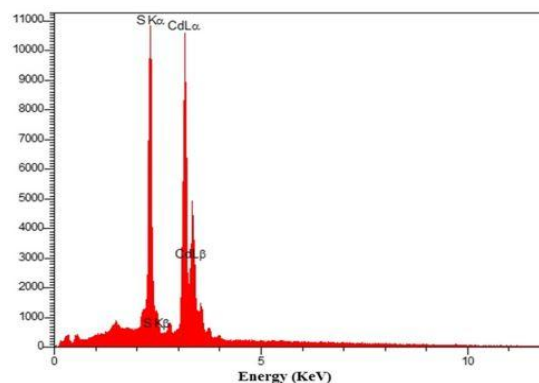
۳-۴- بررسی طیف‌های EDX^۱ مربوط به CdS و ترکیبات دوپه شده آن با هولمیم

جهت بررسی و تایید خلوص محصولات سنتز شده از روش EDX جهت تعیین ترکیب شیمیایی نانو ذرات CdS استفاده شد. الگوهای EDX نانو ذرات در شکل‌های ۶-۵ داده های مربوط در جدول ۲ آورده شده است که نشانگر خلوص بالای نانو ذرات سنتزی است. طیف EDX نانو ذرات CdS در شکل ۵ و داده های آن در جدول ۲ حاکی از وجود عناصر شیمیایی Cd و S با درصد مولی بترتیب ۴۹/۴۶ و ۵۰/۵۴ است. همچنین با توجه به شکل ۶ و داده های جدول ۲ که طیف EDX مربوط به نانو ذرات CdS دوپه شده با هولمیوم است وجود عناصر Ho با درصد مولی ۸/۳۸ و CdS بترتیب با درصد مولی ۴۷/۲۵ و ۴۴/۳۶ در ترکیب ۰/۸ هولمیم دوپه شده به CdS را نشان می‌دهد.

^۱Energy Dispersive-ray Analysis



شکل ۶- الگوی EDX نانوذرات $\text{Ho}_{0.08}\text{Cd}_{0.92}\text{S}$



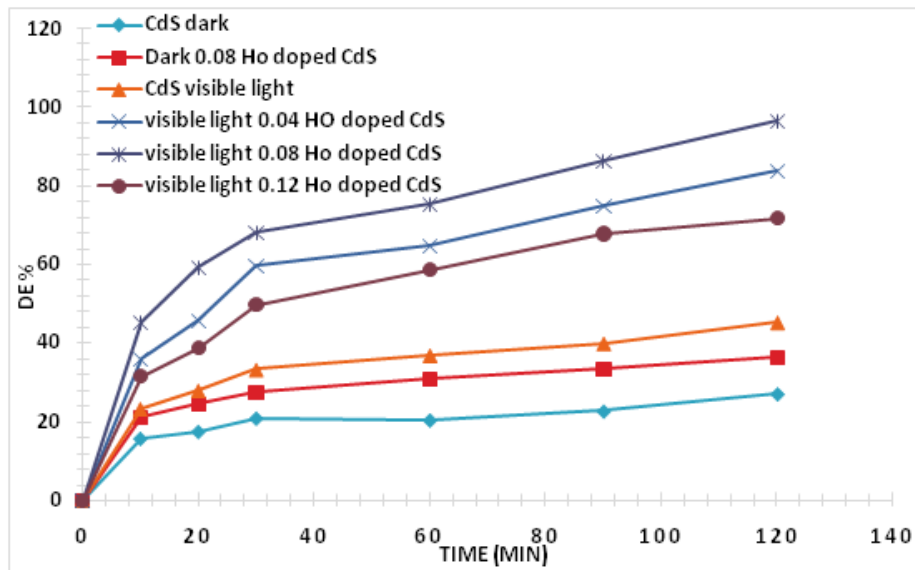
شکل ۵- الگوی EDX نانوذرات CdS

جدول ۲- داده EDX نانو ذرات CdS و $\text{Ho}_{0.08}\text{Cd}_{0.92}\text{S}$

داده‌های EDX نانوذرات CdS			داده‌های EDX نانوذرات $\text{Ho}_{0.08}\text{Cd}_{0.92}\text{S}$		
عنصر	Wt%	At%	عنصر	Wt%	At%
S	۲۲/۵۷	۵۰/۵۴	S	۱۹/۲۲	۴۷/۲۵
Cd	۷۷/۴۳	۴۹/۴۶	Cd	۶۳/۲۶	۴۴/۳۷
Total	۱۰۰	۱۰۰	Ho	۱۷/۵۳	۸/۳۸
			Total	۱۰۰	۱۰۰

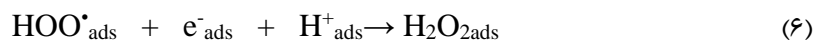
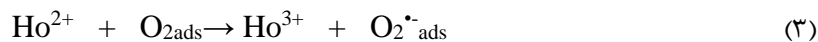
۳-۴- بررسی تاثیر درصد دوپه کردن هولمیم به CdS در حذف رنگ RRed 43

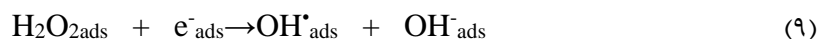
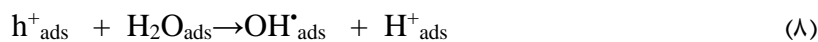
برای ارزیابی عملکرد نانو فوتوکاتالیست در داخل محیط آبی، ۰/۱ گرم از ترکیبات $\text{Ho}_x\text{Cd}_{1-2x}\text{S}$ با کسرهای مولی مختلف (x = 0.000, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12) تحت تابش نور مرئی، در pH ۵/۵۸ و به مدت ۱۲۰ دقیقه برای تخریب ۱۰۰ میلی‌لیتر از رنگ RRed43 با غلظت ۳۰ mg/L واکنش انجام شد که بیشترین مقدار حذف رنگ در نسبت مولی $\text{Ho}_{0.08}\text{Cd}_{0.84}\text{S}$ انجام گردیده که در شکل (۵) مشاهده می‌گردد.



شکل ۵- تاثیر درصد دوپه هولیمیم در حذف رنگ

در اثر تابش نور، الکترون‌های موجود در باند والانس فوتوکاتالیست تحریک شده و به باند هدایت می‌روند. این انتقال الکترون، یک حفره (h^+) در باند والانس ایجاد می‌کند. الکترون موجود در باند هدایت، توسط Ho^{3+} که اوربیتال خالی $4f$ دارد جذب شده و آن را به Ho^{2+} تبدیل می‌کند که بسیار ناپایدار است. لذا Ho^{2+} تمایل دارد با از دست دادن یک الکترون دوباره به حالت پایدار برسد. O_2 موجود در محیط می‌تواند این الکترون را جذب کرده و رادیکال $O_2^{\bullet-}$ تولید کند که آن نیز نهایتاً رادیکال OH^{\bullet} را ایجاد خواهد کرد این رادیکال، بسیار فعال بوده و رنگ RRed-43 را تخریب می‌نماید. در واقع، وقتی یون Ho^{3+} در شبکه CdS دوپه می‌شود، به عنوان یک میانجی برای انتقال بار سطحی در داخل شبکه عمل می‌کند. الکترون‌ها قبل از اینکه فرصت بازترکیب با حفره‌ها را داشته باشند، توسط یون‌های Ho^{3+} در سطح نانوذره به دام می‌افتند. فرآیندهای این واکنش طبق معادلات زیر می‌باشد: [۲۷].





در شکل (۵) جذب اندکی که در دو منحنی پائینی مشاهده می شود در غیاب نور بوده و ربطی به فعالیت فوتوکاتالیستی ندارد بلکه مربوط به جذب سطحی است. منحنی سوم از پایین مربوط به CdS بدون دوپه می باشد که فعالیت فوتوکاتالیستی اندکی را نشان می دهد چون الکترون ها و حفره ها در آن به سرعت باز ترکیب می شوند [۲۳] اما دوپه کردن آن با هولمیم، باعث افزایش خواص فوتوکاتالیستی شده است. با افزایش درصد دوپه، حذف رنگ نیز بیشتر شده و در دوپه ۰/۰۸ به ماگزیمم رسیده است اما با بیشتر شدن درصد دوپه و رسیدن آن به ۰/۱۲، فعالیت فوتوکاتالیستی کاهش پیدا می کند که دلیل آن از بین رفتن شبکه کریستالی CdS می باشد. افزایش حفره های کریستالی و نقص بیشتر در داخل شبکه، که در طیف XRD نیز مشهود بوده و (شکل ۲) کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی را در پی داشته است. همچنین یون های Ho^{3+} هم می توانند به عنوان یک دام برای الکترون ها رفتار کرده و انتقال بار را افزایش دهند که این مساله، در غلظت پایین دوپه مطرح است و هم می توانند به عنوان یک مرکز باز ترکیب عمل کنند که این مورد نیز در غلظت بالای دوپه خواهد بود [۲۷]. اگر درصد Ho^{3+} در نانوذره از یک حدی زیادتر باشد، تعداد یون های Ho^{3+} در عمق نانوذره بیشتر شده و الکترون ها را در عمق نانوذره به دام می اندازند و اجازه نمی دهند الکترون ها به سطح رسیده و واکنش های رنگ زدایی را انجام دهند. لذا باز ترکیب افزایش یافته و فعالیت فوتوکاتالیستی کاهش خواهد یافت. اگر درصد دوپه خیلی پایین باشد، مکان های Ho^{3+} در سطح نانو کریستال CdS دوپه شده آنقدر نیست که وقتی الکترون تحریک می شود آن را جذب کند، لذا باز هم فعالیت فوتوکاتالیستی کاهش خواهد یافت در نتیجه برای درصد دوپه یک اندازه بهینه وجود خواهد داشت که در اینجا برابر ۰/۰۸ است.

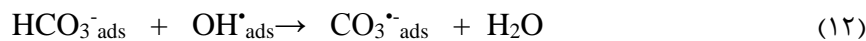
۳-۵- بررسی حذف رنگ RRed-43 توسط نانوفوتوکاتالیست $Ho_{0.08}Cd_{0.84}S$ در حضور آنیون های مختلف

بررسی حذف رنگ RRed-43 به وسیله نانو فوتوکاتالیست $Ho_{0.08}Cd_{0.84}S$ در حضور آنیون های مختلف به عنوان روبنده های رادیکالی انجام گرفت. هدف از این آزمایش، نشان دادن نقش موثر رادیکال های OH^* تولید شده در فعالیت فوتوکاتالیستی و تایید مکانیسم واکنش می باشد. همچنین در این پژوهش، یکی از چالش ها و مشکلات موجود در حذف فوتوکاتالیستی آلاینده ها مطرح می شود. آلاینده ها برای اینکه توسط فوتوکاتالیست حذف شوند ابتدا باید در فوتوکاتالیست جذب سطحی شوند. حال اگر یون های دیگری به عنوان رقیب در محیط اطراف وجود داشته باشند می توانند با جذب در سطح فوتوکاتالیست، نقاط فعال آن را ببوشانند و با جذب رادیکال های OH^* و تولید رادیکال های ضعیف تر، مانع حذف آلاینده ها شوند [۱، ۲۷، ۲۸]، لذا آن ها را روبنده رادیکال ها نامیده اند. در این پژوهش با اضافه کردن NaI ، Na_2CO_3 ، Na_2SO_4 ، $Na_2S_2O_3$ ، ۱- بوتانول، و هیدروکینون به محلول حاوی رنگ RRed-43، راندمان نانو فوتوکاتالیست در حذف رنگ مورد

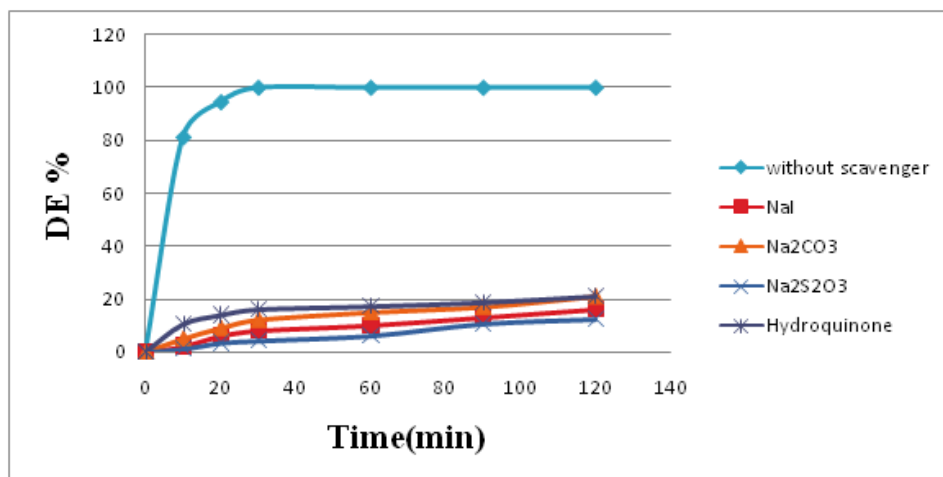
بررسی قرار گرفت. ۰/۱ گرم از این مواد به همراه ۰/۱ گرم از نانوفوتوکاتالیست به محلول اضافه گردید. افزودن NaI، Na₂CO₃، Na₂S₂O₃ و هیدروکینون، موجب غیرفعال شدن فوتوکاتالیست گشته (شکل ۶)، اما ۱- بوتانول و Na₂SO₄ تاثیر بازدارندگی کمتری در فعالیت فوتوکاتالیست داشتند (شکل ۷). کاهش راندمان حذف در حضور روبنده‌ها به این دلیل می‌باشد که در حضور NaI، آنیون‌های I⁻ بر روی فوتوکاتالیست جذب شده و مانع جذب رنگ RRed-43 بر روی سطح فوتوکاتالیست می‌شود. این یون با حفره‌ها واکنش داده و رادیکال‌های I[•] و I₂^{•-} تولید می‌کنند که ضعیف‌تر از رادیکال OH[•] بوده و بنابراین، تخریب رنگ کاهش می‌یابد.



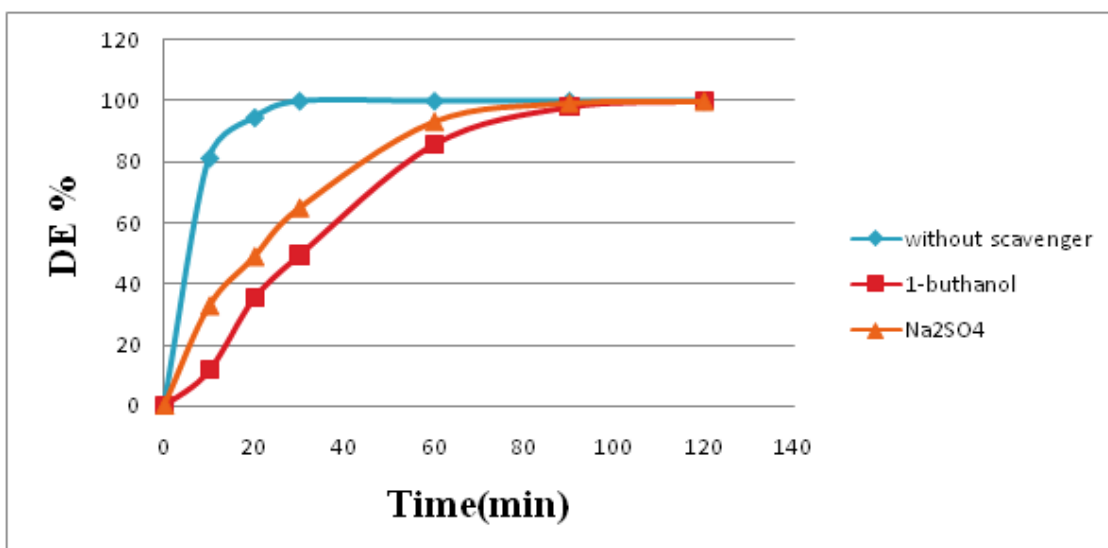
در مورد نمک Na₂CO₃ نیز یون CO₃²⁻ بر روی نانو فوتوکاتالیست جذب شده و با رادیکال OH[•] واکنش می‌دهد که با این کار، رادیکال CO₃^{•-} تولید می‌شود که ضعیف‌تر از OH[•] بوده و راندمان فوتوکاتالیست کاهش پیدا می‌کند [۲۷].



بنابر این، آنیون‌های I⁻ و CO₃²⁻ به ترتیب موجب می‌شوند که h⁺ و OH[•] از صحنه خارج شوند و با این کار، از سرعت حذف رنگ کاسته می‌شود. از این آزمایش، مکانیسم جذب سطحی اثبات می‌شود. یعنی رنگ ابتدا باید در فوتوکاتالیست، جذب سطحی شود و سپس توسط h⁺ و OH[•] اکسید شود. همچنین اثبات می‌شود که برای حذف فوتوکاتالیستی یک آلاینده، جذب ترجیحی آن در سطح فوتوکاتالیست، یک مرحله تعیین کننده است و نباید رقیب قوی‌تری داشته باشد. این مساله، از مشکلات و چالش‌های حذف فوتوکاتالیستی است.



شکل ۵۶- کاهش شدید راندمان حذف رنگ و غیر فعال شدن فوتوکاتالیست در حضور NaI ، Na₂CO₃ ، Na₂S₂O₃ و هیدروکینون



شکل ۵۷- تاثیر اضافه کردن ۱- بوتانول و Na₂SO₄ در فعالیت فوتوکاتالیستی Ho_{0.08}Cd_{0.84}S

خلاصه

کادمیم سولفید و ترکیبات دوپه شده آن با کاتیون هولمیم به روش هیدروترمال سنتز گردید و به عنوان فوتوکاتالیست برای حذف رنگ RRed-43 تحت تابش نور مرئی مورد استفاده قرار گرفت. مورفولوژی نانوذرات در تصاویر SEM اندکی تغییر کرده است. حذف رنگ توسط ترکیبات کادمیم سولفید دوپه شده با هولمیم بیشتر از خود کادمیم سولفید بوده و در هر دو مورد، دوپه ۰/۰۸ بهترین راندمان را برای حذف رنگ نشان می‌دهد. همچنین راندمان حذف، توسط ترکیبات Ho_xCd_{1-2x}S در مقایسه با ترکیبات مشابهی از Sm_xCd_{1-2x}S بهتر بوده و دوپه هولمیم، بهتر از دوپه ساماریم خاصیت فوتوکاتالیستی را بهبود بخشیده است. بررسی حذف رنگ RRed-43 به وسیله نانو فوتوکاتالیست Ho_{0.08}Cd_{0.84}S در حضور آنیون‌های مختلف به

عنوان روبنده های رادیکالی انجام گرفت. افزودن NaI ، Na_2CO_3 ، $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ و هیدروکینون، موجب غیرفعال شدن فوتوکاتالیست گردید اما ۱- بوتانول و Na_2SO_4 تاثیر بازدارندگی کمتری در فعالیت فوتوکاتالیست داشته است.

۴- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه شهید مدنی آذربایجان صمیمانه تشکر می نمایند.

۵- مراجع

- [1] MuhdJulkapli, Nurhidayatullaili, Samira Bagheri, and Sharifah Bee Abd Hamid. *The Scientific World Journal* **2014** (2014) 1.
- [2] Razavi, E. Z., R. Fazaeli, M. Yousefi, and S. Ghasemi. *Journal of Applied Chemical Research* **20** (2012) 60.
- [3] م. نصیری، دانشگاه سمنان، مجله شیمی کاربردی، شماره ۲۴ (۱۳۹۱) ص ۱۰۹.
- [4] Munesh, Swati, and R. C. Meena. " *Arch. Appl. Sci. Res* **4**, **1** (2012) 472.
- [5] Lin, Shi-Tsung, Munusamy Thirumavalavan, Ting-Yan Jiang, and Jiunn-Fwu Lee. *Carbohydrate polymers*, **105** (2014) 1.
- [6] Yu, Q. L., and H. J. H. Brouwers. *Applied Catalysis B: Environmental* **92** (2009) 454.
- [7] Narayana, R. Lakshmi, Manickam Matheswaran, Azrina Abd Aziz, and Pichiah Saravanan. *Desalination* **1** (2011) 249.
- [8] Aslam, Imran, Chuanbao Cao, M. Tanveer, M. Hassan Farooq, Waheed S. Khan, Muhammad Tahir, FaryalIdrees, and Syed Khalid. *RSC Advances* **5**, **8** (2015) 6019.
- [9] Venieri, Danae, Antonia Fragedaki, Maria Kostadima, Efthalia Chatzisyneon, Vassilios Binas, Apostolos Zachopoulos, George Kiriakidis, and Dionissios Mantzavinos. *Applied Catalysis B: Environmental* **154** (2014) 93.
- [10] ز. منصف خوشحساب، دانشگاه پیام نور تهران، مجله شیمی کاربردی، شماره ۳۰ (۱۳۹۳) ص ۴۲.
- [11] Stone, Vicki, Bernd Nowack, Anders Baun, Nico van den Brink, Frank von der Kammer, Maria Dusinska, Richard Handy et al. *Science of the Total Environment* **408**, **7** (2010) 1745.
- [12] Qu, Xiaolei, Pedro JJ Alvarez, and QilinLi. *Water research* **47**, **12** (2013) 3931.
- [13] Barman, J., J. P. Borah, and K. C. Sarma. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications* **2**, **12** (2008) 770.
- [14] Ohtani, Bunsho. *Chemistry letters* **37**, **3** (2008) 216.
- [15] Soltaninezhad, M., and A. Aminifar. *International Journal of Nano Dimension* **2** (2011) 137.
- [16] Soltaninezhad, M., and A. Aminifar. *International Journal of Nano Dimension* **2**(2011) 137.
- [17] Kale, Rohidas B., Yung-Jung Hsu, Yi-Feng Lin, and Shih-Yuan Lu. *Superlattices and Microstructures* **69** (2014) 239.

- [18] Smith, York R., BiplabSarma, Swomitra K. Mohanty, and Mano Misra. *international journal of hydrogen energy* 38, **5** (2013) 2062.
- [19] Chirantan Dey, Madhumita Goswami, and Basudeb Karmakar. *Applied Physics Letters* 106, **1** (2015) 083106-1.
- [20] Salavati-Niasari, Masoud, Fatemeh Davar, and Mohammad Reza Loghman-Estarki. *Journal of Alloys and Compounds* 481, **1** (2009) 776.
- [21] Saravanan, L., R. Jayavel, A. Pandurangan, Liu Jih-Hsin, and Miao Hsin-Yuan. *Materials Research Bulletin* **52** (2014) 128.
- [22] Yong, Ken-Tye, Yudhisthira Sahoo, Mark T. Swihart, and Paras N. Prasad. " *The Journal of Physical Chemistry C* 111, **6** (2007) 2447.
- [23] Vishwakarma, Piyush, M. Ramrakhiani, P. Singh, and D. P. Bisen. *The Open Nanoscience Journal* **5** (2011) 34.
- [24] Mohamed, R. M., D. L. McKinney, and W. M. Sigmund. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 73, **1** (2012) 1.
- [25] Tristão, Juliana C., Fabiano Magalhães, Paola Corio, and Maria Terezinha C. Sansiviero. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 181, **2** (2006) 152.
- [26] Khataee, Alireza, Amirreza Khataee, Mehrangiz Fathinia, Younes Hanifehpour, and Sang Woo Joo. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52, **37** (2013) 13357.
- [27] Khataee, Alireza, Reza Darvishi CheshmehSoltani, Younes Hanifehpour, Mahdie Safarpour, Habib Gholipour Ranjbar, and Sang Woo Joo. " *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53, **5** (2014) 1924.