

## ویژگیهای فیزیکی و فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید سریم- اکسید قلع آلاینده با فلزات

واسطه (نیکل، منگنز و کبالت)

مظلوم، جمال

گروه فیزیک، دانشگاه گیلان

## چکیده

نانوذرات اکسید سریم- اکسید قلع خالص و آلاینده با فلزات واسطه (کبالت، نیکل و منگنز) به روش سل-ژل تهیه شدند. ویژگیهای ساختاری، مورفولوژی و اپتیکی نانوذرات با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس، میکروسکوب الکترونی روبشی گسیل میدانی و طیف فوتولومینسانس مورد بررسی قرار گرفت. الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد که نمونه‌ها ساختار مکعبی دارند. اندازه بلورکها با آرایش فلزات واسطه کاهش یافت. شدت قله فوتولومینسانس با آرایش فلزات واسطه به دلیل افزایش نقص‌های شبکه افزایش می‌یابد. همچنین اندازه‌گیری فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات نشان داد که میزان تخریب رنگینه رودآمین بی پس از واردسازی آلاینده افزایش می‌یابد و این مقدار برای اکسید سریم- اکسید قلع آلاینده با منگنز در مقایسه با سایر نانوذرات بزرگتر است.

Physical and photocatalytic properties of transition metals (Co, Ni and Mn) -doped  $CeO_2-SnO_2$  nanoparticles

Mazloom, Jamal

Department of Physics, University of Guilan

## Abstract

$CeO_2-SnO_2$  and transition metals (Co, Ni and Mn)-doped  $CeO_2-SnO_2$  nanoparticles were prepared by sol-gel method. The structural, morphology and optical properties of nanoparticles were studied by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and photoluminescence (PL) analysis. X-ray diffraction indicated that the samples have cubic structure. The crystallite size decreased with transition metals doping. The PL emission peak of nanoparticles enhanced with doping due to increased defects of lattice. Also, the measurement of photocatalytic activity of nanoparticles revealed that photodegradation ratio improved by doping and the  $CeO_2-SnO_2:Mn$  nanoparticles have highest value compared to other samples.

## مقدمه

برای تعیین ساختار بلوری از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل PW1800 Philips با تابش  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda=0.154\text{nm}$ ) استفاده شد. بررسی مورفولوژی و عناصر موجود در نانوذرات به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) و طیف پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDS)، با استفاده از دستگاه MIRA3TESCAN-XMU FESEM صورت گرفت. طیف فوتولومینسانس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه LS-55 perkin Elmer مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی فوتوکاتالیستی نانوذرات تهیه شده در تخریب رنگینه رودآمین بی (RhB) تحت تابش UV بررسی شد. ابتدا ۴۰ میلی‌گرم از کاتالیست در ۵۰ میلی‌لیتر محلول رودآمین با غلظت ۴۰ ppm تحت تابش لامپ فرابنفش ۴۰۰ وات قرار گرفت و میزان تخریب رنگینه با اندازه‌گیری تغییرات جذب آن در بیشینه جذب اندازه‌گیری شد.

## نتایج و بحث

### ویژگی ساختاری

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات اکسید سریم- اکسید قلع غیرآلییده و آلییده با فلزات واسطه نیکل، منگنز و کبالت را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات بر شکل‌گیری ساختار مکعبی اکسید سریم مطابق با الگوی پراش استاندارد (No. 81-0792) اشاره می‌کند. در الگوی پراش نمونه‌ها قله متناظر با ساختار اکسید قلع و ترکیبات فلزات واسطه ظاهر نمی‌شود. همچنین مشاهده شد که قله‌های XRD نانوذرات کامپوزیت آلییده با فلزات واسطه اندکی به زوایای بزرگتر انتقال می‌یابد که به ورود یونهای فلز واسطه با شعاع یونی کوچکتر به داخل شبکه اکسید سریم اشاره می‌کند. اندازه میانگین بلورک (D) و کرنش شبکه (E) نانوذرات اکسید سریم- اکسید قلع غیرآلییده و آلییده با فلزات واسطه با اندازه‌گیری ارتفاع قله در نیم‌بیشینه راستاهای بازتاب مختلف و بکارگیری

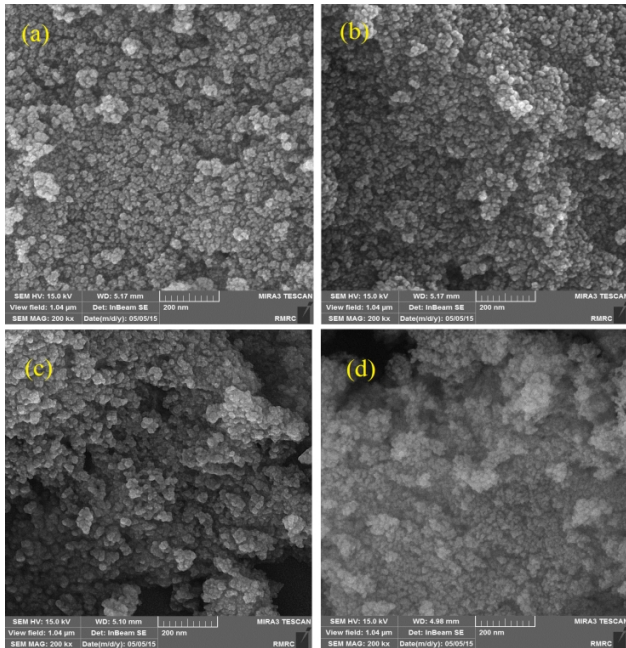
اکسید سریم (سریا) به دلیل ثابت دی‌الکتریک بالا، گاف نواری پهن، ظرفیت انبارش اکسیژن، پایداری شیمیایی و مکانیکی، کاربردهای متنوعی نظیر کاتالیست، حسگر گازی و ابرخازنها دارد [۱].

در سالهای اخیر ترکیبات سریا با سایر اکسیدهای فلزی نظیر اکسید روی و اکسید تیتانیوم به دلیل کاربردهای صنعتی مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق نانوذرات سریا- اکسید قلع آلییده شده با فلزات واسطه به روش سل- ژل آلی تهیه شدند. ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژی و اپتیکی نانوذرات توسط آنالیزهای XRD، FESEM و PL مورد بررسی قرار گرفت.

## روش کار

نانوذرات اکسید سریم- اکسید قلع آلییده با فلزات واسطه (نیکل، منگنز و کبالت) با روش سل- ژل آلی تهیه شدند. ابتدا مقدار معین نیترات سریم شش‌آبه ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) و کلرید قلع دوآبه ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) به‌طور جداگانه در اتانول خالص حل شد. محلول کلرید قلع به مدت ۲ ساعت در دمای  $80^\circ\text{C}$  تحت رفلکس قرار گرفت و به محلول  $\text{CeO}_2$  با نسبت مولی  $\text{Sn/Ce}=3/5$  اضافه گشت. مقدار معین (غلظت مولی ۱۰٪) کلرید نیکل شش‌آبه ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، کلرید منگنز ( $\text{MnCl}_2$ )، کلرید کبالت شش‌آبه ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) به عنوان پیش‌ماده فلزات واسطه آلییده در اتانول حل شد. با اضافه کردن محلول کلرید فلزات واسطه به محلول اولیه، سل‌های مناسب پس از قرار گرفتن روی همزن مغناطیسی به مدت ۱۲ ساعت شکل گرفتند. سپس ژل تهیه شده در دمای  $120^\circ\text{C}$  خشک شد. در پایان برای تثبیت ساختار نهایی، پودرها درون کوره در دمای  $500^\circ\text{C}$  کلسینه شدند.

شده‌اند. همچنین نتایج نشان می‌دهد که مورفولوژی سطح نانوذرات با واردسازی آلاییده تحت تاثیر قرار گرفته است. و پودر اکسید سریم- اکسید قلع آلاییده با منگنز دارای ذراتی ریزتر (سطح موثر بیشتر) نسبت به سایر نمونه‌ها می‌باشد.



شکل ۲: تصاویر FESEM نانوپودرهای اکسید سریم- اکسید قلع (a) غیرآلاییده و آلاییده با فلزات واسطه (b) کبالت، (c) نیکل و (d) منگنز.

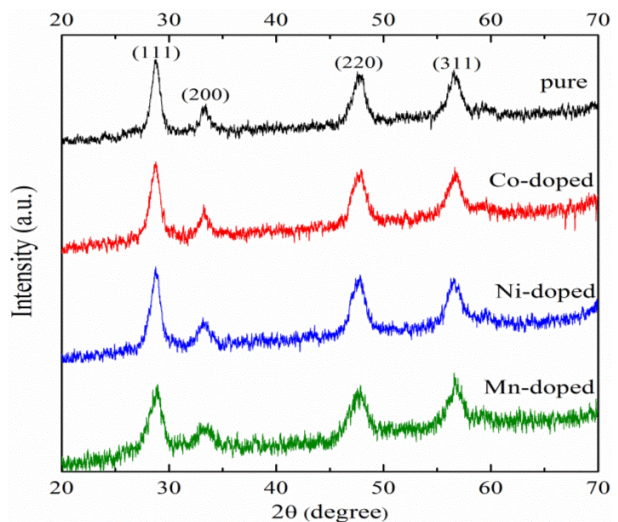
### ویژگی اپتیکی

طیف گسیل فوتولومینسانس نانوذرات با طول موج برانگیختگی ۲۴۰ nm در شکل ۳ نشان داده شده است. نانوپودر اکسید سریم- اکسید قلع قله گسیل در طول موج ۴۶۳nm و یک قله ضعیف در طول موج حدود ۴۷۵ nm را نشان داد. نوارهای گسیل در گستره ۴۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر به ترازهای نقص سطحی بین نوار Ce4f تا O2p مربوط می‌شود [۳]. این نقص‌ها به عنوان مراکز بازترکیب تابشی برای الکترونها برانگیخته شده از نوار ظرفیت به تراز 4f عمل می‌کنند. شدت قله‌های گسیل با واردسازی آلاییده

رابطه ویلیامسون- هال [۲] محاسبه و در جدول (۱) ارائه شده است.

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta_{hkl} \quad (1)$$

که در این رابطه  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\theta_{hkl}$  زاویه پراش،  $\beta_{hkl}$  پهنای کامل در نیمه بیشینه راستای (hkl) است. کاهش اندازه بلورکها در نانوپودرهای آلاییده با فلزات واسطه به کاهش جایگاههای هسته‌سازی شبکه مربوط می‌شود. کرنش در نانوذرات آلاییده به منگنز از نوع تراکمی (منفی) می‌باشد.



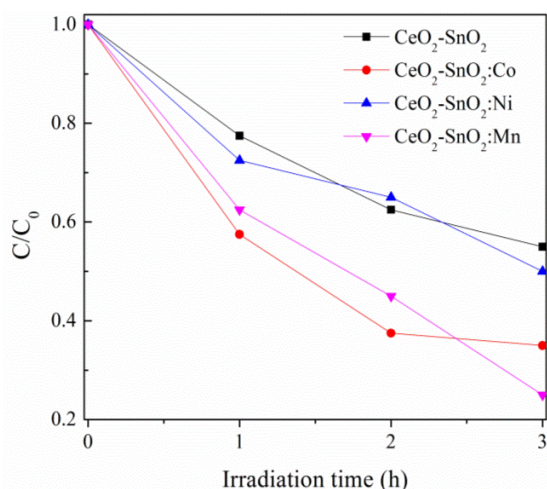
شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات اکسید سریم- اکسید قلع غیرآلاییده و آلاییده با فلزات واسطه.

جدول ۱: اندازه بلورک و کرنش شبکه نانوذرات تهیه شده

نمونه	غیرآلاییده	کبالت	نیکل	منگنز
اندازه بلورک (نانومتر)	۱۴/۲	۱۱/۱	۷/۴	۴/۳۶
کرنش شبکه ( $\times 10^{-3}$ )	۵۶	۱۱	۱۲	-۳۴

### مورفولوژی نانوذرات

تصاویر FESEM نانوپودرهای اکسید سریم- اکسید قلع غیرآلاییده و آلاییده با فلزات واسطه در شکل ۲ نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پودرها از دانه‌های کروی در ابعاد نانو که به‌طور همگن توزیع شده‌اند تشکیل



شکل ۴: درصد تخریب نوری رنگینه RhB توسط نانوذرات تهیه شده تحت تابش UV.

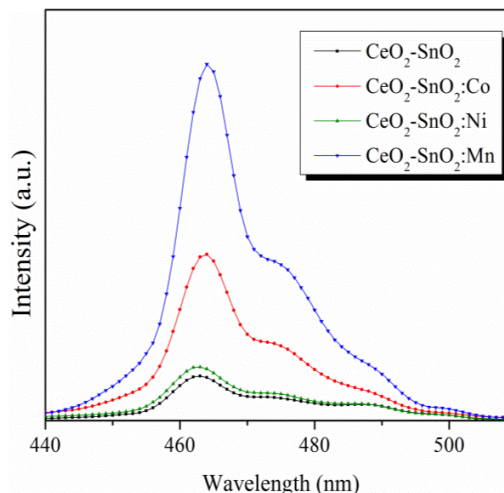
### نتیجه گیری

نانوذرات سریا-اکسید قلع آلاینده با کبالت، نیکل و منگنز به روش سل-ژل آلی تهیه شدند. طیف پراش پرتو ایکس نشان داد که نانوذرات ساختار مکعبی دارند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی تغییر در مورفولوژی نمونه‌ها با آرایش‌های مختلف را نمایان ساخت. آنالیز EDS حضور عناصر تشکیل دهنده را تایید نمود. قله‌های موجود در طیف PL نمونه‌ها به تهی‌جا‌های اکسیژنی مربوط می‌شود. میزان تخریب نوری رنگینه RhB پس از واردسازی آلاینده افزایش می‌یابد و این مقدار برای نمونه سریا-اکسید قلع آلاینده با منگنز بیشینه است.

### مرجع ها

- [۱] M.K. Chinnu, K.V. Anand, R.M. Kumar, T. Alagesan, R. Jayavel; "Formation and characterization of CeO<sub>2</sub> and Gd: CeO<sub>2</sub> nanowires/rods for fuel cell applications"; *Journal of Experimental Nanoscience* **10** (2015) 520-531.
- [۲] K. Venkateswarlu, A.C. Bose, N. Rameshbabu; "X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson-Hall analysis"; *Physica B* **405** (2010) 4256-4261.
- [۳] C.W. Sun, H. Li, H.R. Zhang, Z.X. Wang, L.Q. Chen; "Controlled synthesis of CeO<sub>2</sub> nanorods by a solvothermal method"; *Nanotechnology* **16** (2005) 1454-1463.

افزایش می‌یابد که به افزایش ترازهای نقص نسبت داده می‌شود.



شکل ۳: طیف فوتولومینسانس نانوذرات اکسید سریم-اکسید قلع خالص و آلاینده با عناصر واسطه (نیکل، منگنز و کبالت).

### ویژگی فوتوکاتالیستی

ویژگی فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید سریم-اکسید قلع غیرآلاینده و آلاینده با اندازه‌گیری میزان کاهش شدت قله جذب اپتیکی رنگینه رودآمین بی (RhB) در نتیجه تخریب آن مورد بررسی قرار گرفت. میزان تخریب نوری با رابطه  $C/C_0 = A/A_0$  تعریف می‌شود، که در آن  $C_0$  ( $A_0$ ) غلظت (جذب) اولیه رنگینه و  $C$  ( $A$ ) غلظت (جذب) رنگینه در زمان نمونه‌برداری می‌باشد. با توجه به شکل ۴ آشکار است که میزان تخریب رنگینه پس از واردسازی آلاینده افزایش می‌یابد و این مقدار برای اکسید سریم-اکسید قلع آلاینده با منگنز (CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>:Mn) بیشینه است. در حقیقت کاهش اندازه دانه‌ها (افزایش سطح موثر) و افزایش نقص‌های شبکه که مانع بازترکیب الکترون-حفره برانگیخته شده توسط تابش UV می‌شود دو عامل مهم در ارتقاء عملکرد نانوذرات در تخریب آلاینده هستند.