

اثر غلظت‌های مختلف عصاره رزماری بر فاز و ریخت نانوذرات اکسید روی و کارایی آن در تخریب رنگ متیلن‌بلو

فاطمه داور* و زهرا انتشاری

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۱۰/۵ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۲/۲۷)

چکیده- در این پژوهش، نانوذرات اکسید روی با مورفولوژی شبه کروی به روش سل-ژل اصلاح شده و با استفاده از عصاره رزماری به عنوان عامل پایدار کننده نانوذرات سنتز شد. اثر میزان عصاره رزماری و دمای کلیسینه شدن بر اندازه و شکل ذرات مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها با الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز عنصری تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX) شناسایی شده‌اند. نتایج پراش پرتو ایکس ساختار هگزاگونال (فاز ورتزیت اکسید روی) را نشان داد. بنابر نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات کروی اکسید روی با اندازه تقریبی ۱۸ نانومتر با استفاده از ۷۵ میلی‌لیتر عصاره رزماری به دست آمد. فعالیت فوتوکاتالیتیکی نانوذرات اکسید روی بهینه سنتز شده برای تخریب محلول رنگی متیلن‌بلو مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بیانگر ۹۶/۸۷ درصد تخریب رنگدانه طی ۱۳۵ دقیقه بود که نشان‌دهنده کارایی مناسب نانوذرات سنتز شده در فرایند تخریب فوتوکاتالیتیکی رنگدانه‌ها بودند.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات اکسید روی، سل-ژل اصلاح شده، نانوفوتوکاتالیست، عصاره رزماری.

Effect of Different Concentrations of Rosemary Extract on the Phase and Morphology of ZnO Nanoparticles and Its Efficiency on Degradation of Methylene Blue Dye

F. Davar* and Z. Enteshari

Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

Abstract: In this research, Zinc oxide nanoparticles with semi-spherical morphology were synthesized by modified sol-gel method using rosemary extract as a stabilizing agent. The effect of the amount of rosemary extract and calcination temperature on size and shape of the particles was investigated. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and elemental analysis (EDX). X-ray diffraction results showed hexagonal structure (wurtzite phase) of zinc oxide. According to the SEM results semi-spherical nanoparticles of 18 nm in size were obtained using 75 ml of rosemary extract. The photocatalytic activity of the modified ZnO nanoparticles was investigated for degradation of the methylene blue dye solution. The results showed 96.87% of dye degradation in the 135 min that confirmed suitable efficiency of as-synthesized nanoparticles in the photocatalytic degradation process of dyes.

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: davar@iut.ac.ir

Keywords: ZnO nanoparticles, Modified Sol-gel, Nano photocatalyst, Rosemary extract.

۱- مقدمه

نانوذرات سنتز شده در تخریب رنگدانه متیلن بلو مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- روش کار

۲-۱- مواد و حلال‌ها

نمک $Zn(AC)_2 \cdot 2H_2O$ از شرکت مرک آلمان، اتیلن گلیکول، رنگ متیلن بلو از شرکت دایجونگ کره جنوبی تهیه شد. تمامی مواد از خلوص بالایی (۹۹ درصد) برخوردار بوده به طوری که هیچ گونه خلوص سازی مجدد انجام نگرفته است. گیاه رزماری از دانشگاه صنعتی اصفهان تهیه شد.

۲-۲- روش سنتز نانوذرات

۲-۲-۱- تهیه عصاره پودر گیاه رزماری

روی مقدار مشخصی از برگ گیاه رزماری حدود یک لیتر آب مقطر ریخته شد و با هیتر، حدود ۲۴ ساعت، در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد حرارت دید. پس از سرد شدن، عصاره حاصل، با استفاده از کاغذ صافی، فیلتر شد و مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲-۲- سنتز نانوذرات اکسید روی با استفاده از عصاره

گیاه رزماری

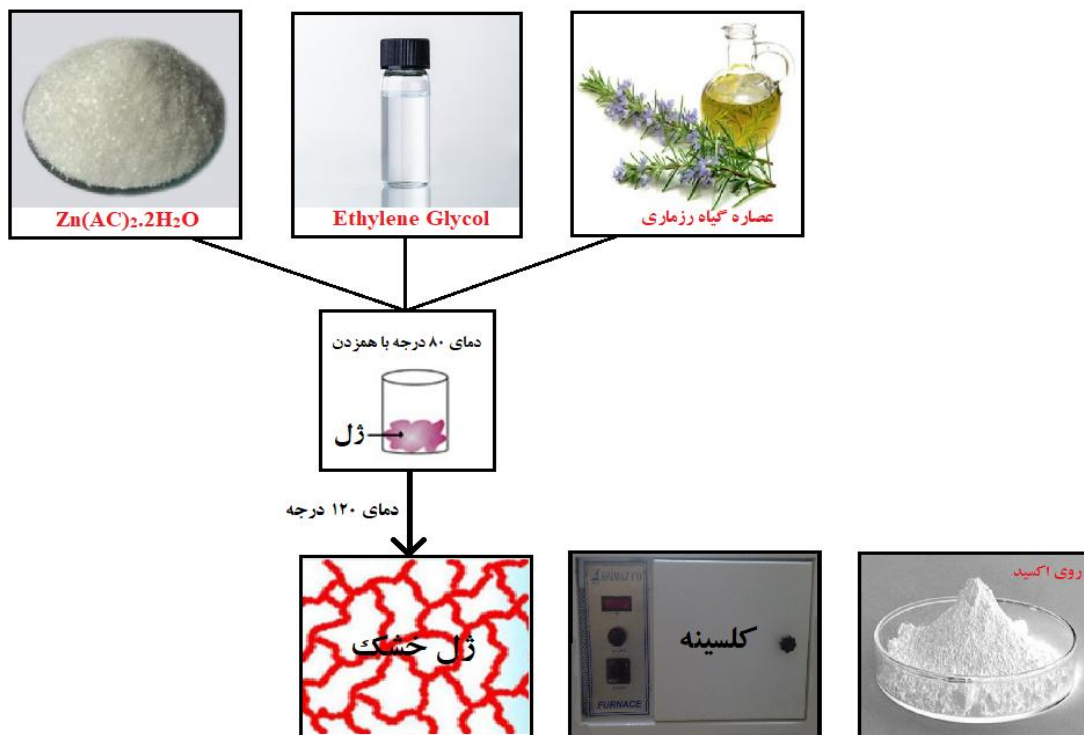
در ابتدا، یک گرم استات روی دوآبه ($Zn(AC)_2 \cdot 2H_2O$) را در یک بشر ریخته و ۳۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول به بشر فوق اضافه شد؛ سپس، نسبت‌های گوناگونی از عصاره رزماری (جدول ۱) که از پیش تهیه شده بود، به مخلوط اولیه افزوده شد. آنگاه محلول حاصل به مدت یک‌ساعت روی همزن در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا پس از اعمال حرارت، سل مورد نظر تشکیل شود. سپس دما را تا حدود ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده تا ژل تشکیل شود. در ادامه برای به‌دست آوردن ژل خشک، دما تا ۱۵۰ درجه افزایش یافت. سپس، ژل‌های خشک شده به مدت دوساعت در دماهای

نانوذرات اکسید روی یکی از مهم‌ترین نیمه هادی‌های گروه II-IV است. امروزه این نانوذرات به علت خواص منحصر به فردی مانند پایداری بالا، محدوده شکاف نوار مناسب و مساحت سطحی بالا در کاربردهای مختلفی مانند آرایشی [۱]، حسگر [۲]، الکترونیک [۳]، فوتوکاتالیزوری [۴] و زیست‌پزشکی [۵] مورد توجه قرار گرفته‌اند. تاکنون روش‌های فیزیکی و شیمیایی متعددی به منظور سنتز این ترکیب مورد استفاده قرار گرفته است [۶]. از جمله این روش‌ها می‌توان به تکنیک رسوبگذاری در حضور سورفکتانت [۷]، سل-ژل [۸]، هیدروترمال [۹]، میکرومولسیون [۱۰]، ته‌نشست شیمیایی فاز بخار (CVD) [۱۱]، ته‌نشست به وسیله لیزر پالسی [۱۲] و گرماکافت پاششی [۱۳] اشاره کرد. در این میان روش سل-ژل روشی با انعطاف بالا برای سنتز نانوذرات است که قابلیت سنتز ذراتی با اندازه ریز، دمای پایین و قابلیت کنترل در استوکیومتری ترکیب نهایی را دارد [۱۴]. دو نوع متداول روش سل-ژل آلکوکسیدی و سل-ژل غیرآلکوکسیدی در سنتز نانوذرات اکسید روی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در روش سل-ژل آلکوکسیدی از آلکوکسیدهای فلزی به عنوان پیش ماده استفاده می‌شود که گران قیمت و سمی است [۱۵]. در روش سل-ژل اصلاح شده غیرآلکوکسیدی، از نمک فلزی استفاده می‌شود و ژل به وسیله پلیمریزاسیون درجا در محیط واکنش ایجاد می‌شود. محدودیت کاتیون‌ها درون این پلیمرهای شاخه‌دار مانع از رشد ذرات طی عملیات حرارتی و تشکیل ذرات با توزیع اندازه باریک می‌شود [۱۶].

رزماری گیاهی با کاربرد دارویی و غذایی با برگ‌های سوزنی شکل است. ماده اصلی تشکیل دهنده عصاره آن ترکیبات فنولی شامل رزمارینیک اسید و کارسونیک اسید است [۱۷] که می‌تواند به عنوان عامل کی‌لیت کننده و کمپلکس دهنده یون‌های روی به منظور پایداری آنها به کار رود. در این پژوهش، با استفاده از غلظت‌های مختلف عصاره رزماری برای اولین بار سنتز نانوذرات اکسید روی گزارش شده است. در ادامه کارایی

جدول ۱- کد نمونه‌های سنتز شده و نسبت حجمی مواد واکنش دهنده در هر سنتز

| نمونه | Zn(AC) ₂ .2H ₂ O (گرم) | Rosemary Extract (میلی لیتر) |
|-------|---|---------------------------------|
| S50 | ۱ | ۵۰ |
| S75 | ۱ | ۷۵ |
| S100 | ۱ | ۱۰۰ |



شکل ۱- طرح‌واره مراحل سنتز نانوذرات روی اکسید

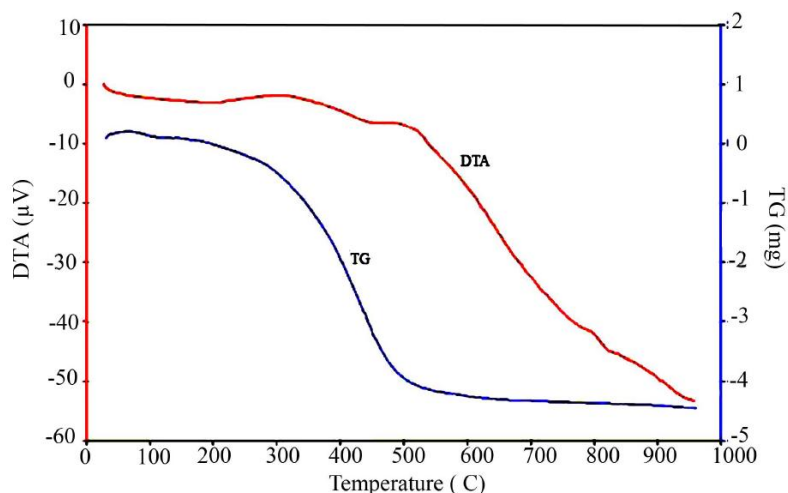
انجام شد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی^۳ به‌وسیله دستگاه مدل Tescan Mira 3 از شرکت Tescan جمهوری چک ثبت شد. طیف‌های UV-Vis با دستگاه طیف سنجی مرئی-فرابنفش^۴ مدل JASCO-570 گرفته شد. الگوی پراش پرتو ایکس^۵ با استفاده از دستگاه مدل Bruker D8 Advance با استفاده از منبع پرتو ایکس Cu (k_α) فیلتر شده با Ni ثبت شد.

همچنین، کلیه آزمون‌های فوتوکاتالیتیکی با لامپ فرابنفش، ۴۰۰ وات انجام شده است. در یک روند مرسوم آزمایش فوتوکاتالستی، ۲۵ میلی‌گرم از نمونه سنتز شده انتخابی در ۵۰

گوناگون (۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد) در کوره تحت اتمسفر هوا قرار گرفت. طرح‌واره کلی مراحل سنتز ZnO در شکل (۱) نشان داده شده است.

۲-۳- دستگاه‌ها

طیف‌های مادون قرمز با تبدیل فوریه^۱ به‌وسیله دستگاه FT-IR JASCO 680-PLUS در ناحیه ۴۰۰-۴۰۰۰ بر سانتی‌متر با استفاده از قرص‌های KBr ثبت شد. آزمون گرماوزن‌سنجی/حرارتی تفاضلی^۲ (TG-DTA) به‌وسیله دستگاه مدل STA-6000 با نرخ ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و تحت اتمسفر هوا



شکل ۲- منحنی گرماوزن‌سنجی /حرارتی تفاضلی مربوط به ژل خشک شده نمونه S75

می‌تواند مربوط به انتقالات فازی باشد [۱۸]. خروج مواد آلی در این محدوده دمایی با شیب کندتری نسبت به محدوده ۵۰۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ داده است که این نشان‌دهنده پیوندهای محکم‌تر عوامل کی‌لیت شونده با کاتیون فلزی روی است. بر اساس آنالیز گرماوزن‌سنجی /حرارتی تفاضلی دمای ۷۰۰-۵۰۰ درجه سانتی‌گراد برای کلسینه کردن ژل‌ها و تهیه اکسید روی انتخاب شد.

۳-۲- طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه

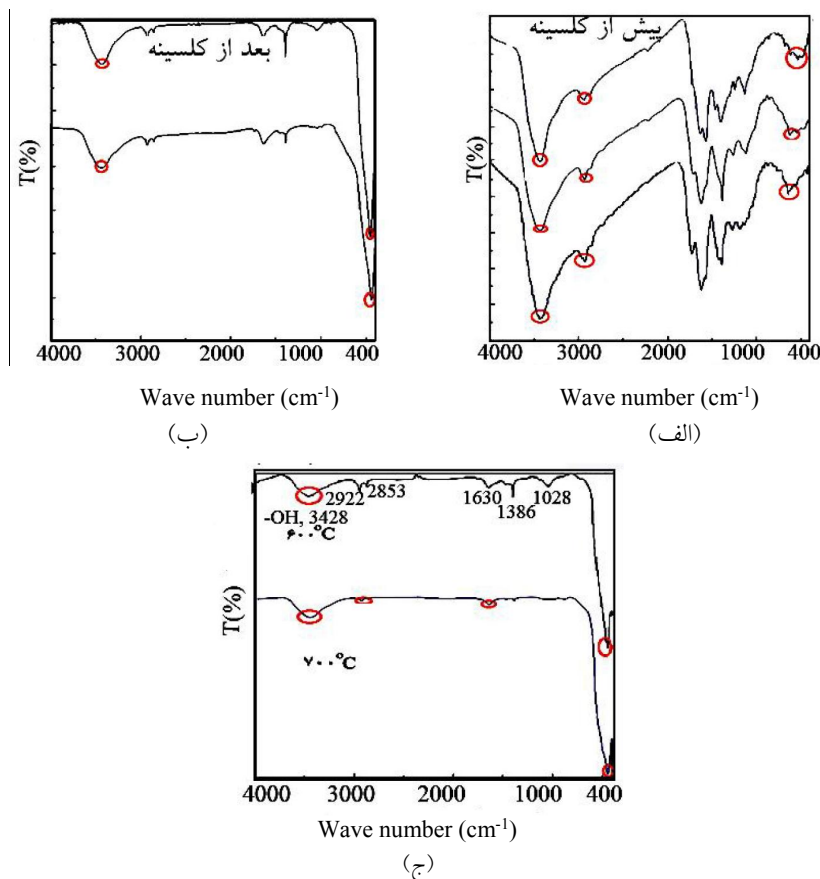
طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه ژل خشک پیش از کلسینه در شکل (۳) نشان داده شده است. تعداد زیاد این قله‌ها، وجود ترکیب‌های پیچیده در عصاره گیاه رزماری را نشان می‌دهد. در اینجا نوار پهن در ناحیه ۳۵۰۰-۳۱۰۰ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاش کششی پیوند OH مولکول آب و همچنین OH گروه فنولی اسیدهای گوناگون موجود در عصاره گیاه رزماری نظیر اسید رزماریک و ... است. همچنین، نوار موجود در ۱۶۳۰ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاش گروه C=O مربوط به گروه کربوکسیلیک اسید است. در محدوده ۳۱۰۰-۲۹۰۰ بر سانتی‌متر قله مربوط به ارتعاش کششی گروه CH₂ مشاهده می‌شود. در محدوده ۱۳۸۶-۱۰۰۰ بر سانتی‌متر ارتعاشات خمشی C-H وجود دارد.

میلی‌لیتر محلول ۱۰ ppm متیلن‌بلو حل شد و در فاصله ۵۰ سانتی‌متری از لامپ فرابنفش قرار داده شده و هر ۱۵ دقیقه جذب آن با دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون گرماوزن‌سنجی /حرارتی تفاضلی

نمودار گرماوزن‌سنجی /حرارتی تفاضلی مربوط به ژل خشک نمونه S75 سنتز شده در دمای ۲۵ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۲) آمده است. در منحنی وزن‌سنجی حرارتی، در محدوده دمایی ۲۰۰-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مقدار کمی از وزن نمونه کاسته شده است که مربوط به خروج مولکول‌های آب موجود در شبکه ژل است که در منحنی گرماسنجی افتراقی این کاهش وزن به صورت قله گرماگیر ظاهر شده و نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند است. پس از آن تا محدوده دمایی حدود ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۴۰ درصد کاهش وزن نمونه مشاهده شده که مربوط به سوختن ترکیب‌های آلی و خروج کربن و مواد آلی در ژل است؛ با توجه به منحنی گرماسنجی افتراقی، این مرحله به صورت قله گرمازا ظاهر شد که تأیید کننده فرایند سوختن ترکیبات آلی است. در محدوده دمای بالای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد کاهش وزنی مشاهده نمی‌شود ولی منحنی گرماسنجی افتراقی تغییراتی را نشان می‌دهد که این امر



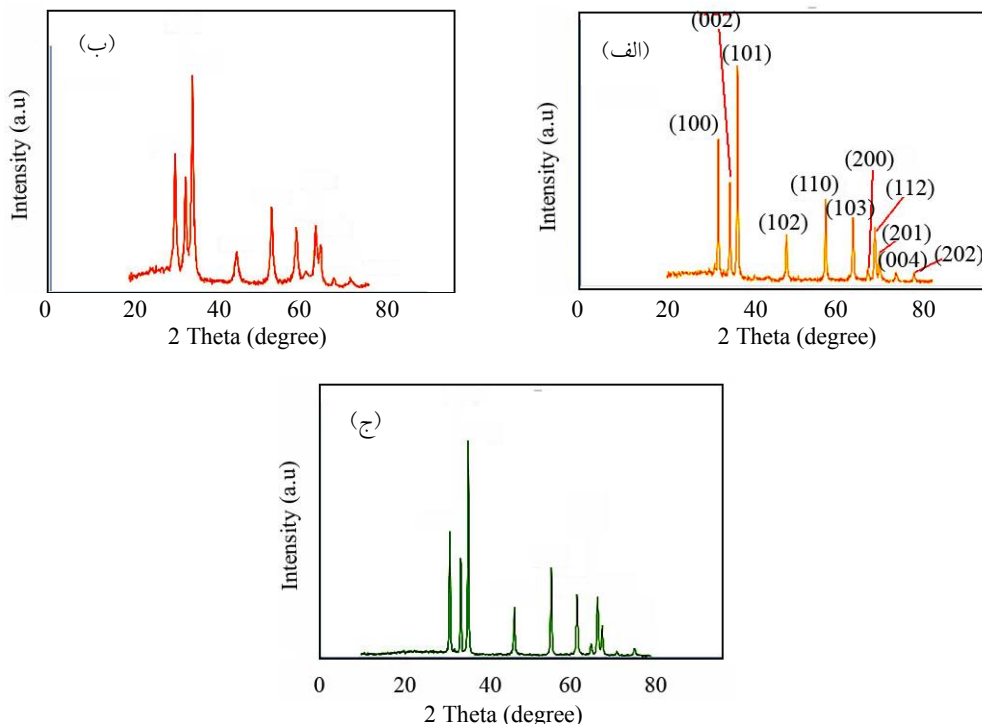
شکل ۳- طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه نمونه‌ها: الف) پیش از کلسینه کردن، ب) کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و ج) نمونه S75 کلسینه شده در دمای ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد

کلوخه شدن نانوذرات و باعث پایداری نانوذرات اکسید روی می‌شود. در اثر افزایش دمای سل از ۸۰ به ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد بین اتیلن گلیکول و اسیدهای کربوکسیلیک‌دار موجود در عصاره رزماری، ژل پلی‌استر تشکیل می‌شود که در آن کاتیون‌های Zn^{2+} به گروه‌های $-COOH$ متصل هستند. از کلسینه کردن این ژل نانوذرات اکسید روی ایجاد می‌شود [۱۹]. در شکل (۳-ج) طیف‌های مادون قرمز با تبدیل فوریه نمونه S75 کلسینه شده در ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. با افزایش دمای کلسینه شده مقدار ماده آلی موجود در نمونه کاهش می‌یابد و همچنین شدت قله مربوط به ZnO افزایش می‌یابد [۱۹].

۳-۳- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه S75 در دماهای کلسینه ۵۰۰

طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه نمونه‌های S50 و S75 کلسینه شده در ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۳-ب) نشان داده شده است. به علت وجود آب در داخل شبکه ژل، قله پهنی در ناحیه ۳۵۰۰-۳۰۰۰ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H مولکول آب مشاهده می‌شود. نوار موجود در محدوده ۴۳۰ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاش‌های Zn-O است. همچنین، نوار مشاهده شده در ۱۳۸۶ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات خمشی C-H است. همان‌طور که در شکل‌ها مشخص است، شدت گروه‌های عاملی $-CH_2$ و $C=O$ واقع در ۲۹۲۲ و ۱۶۳۰ بر سانتی‌متر کم شده است ولی کامل حذف نشده است. بعد از کلسینه کردن در نانوذرات مقادیر کم باقی‌مانده از عوامل کی‌لیت‌ساز موجود در عصاره رزماری مانند اسیدهای کربوکسیلیک‌دار رزمارینیک اسید و کارسونیک اسید مانع از



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه S75 سنتز شده در دمای کلسینه:

(الف) ۵۰۰ درجه سانتی گراد، (ب) ۶۰۰ درجه سانتی گراد و (ج) ۵۰۰ درجه سانتی گراد

که در آن λ طول موج برحسب آنگستروم، θ زاویه پراش، β پهنای پرتو در نصف شدت پراش (برحسب رادیان) است [۲۰]. از مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه S75 در سه دمای کلسینه ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی گراد مشخص است که با افزایش دما میزان بلورینگی اکسید روی افزایش یافته است. نمونه کلسینه شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد درجه بالایی از تبلور با اندازه بلورک‌های (۳۹/۴ نانومتر) بزرگ‌تر در مقایسه با نمونه کلسینه شده در ۶۰۰ درجه سانتی گراد (۳۶/۷ نانومتر) و ۵۰۰ درجه سانتی گراد (۲۷/۴۳ نانومتر) است.

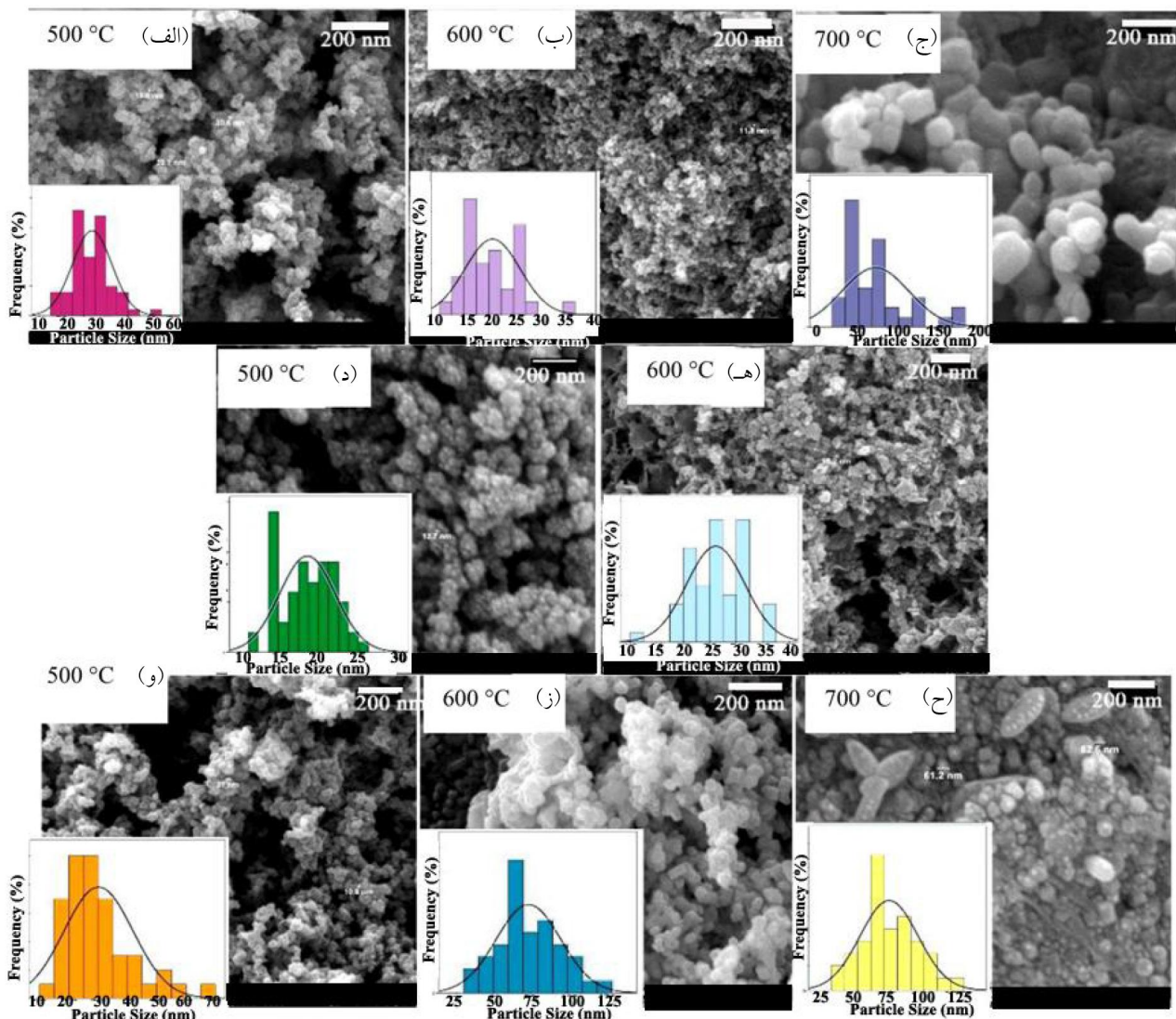
۳-۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی

با توجه به شکل (۵) در دمای کلسینه ثابت (دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد) با افزایش حجم عصاره گیاهی ریخت و اندازه ذرات تغییر یافته است. در حجم عصاره ۵۰ میلی‌لیتر (نمونه S50) نانوذرات کروی با اندازه تقریبی ۲۰ نانومتر سنتز شده است. با افزایش مقدار عصاره گیاهی به ۷۵ میلی‌لیتر (نمونه S75) اندازه

۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی گراد در شکل (۴) نشان داده شده است. بر اساس این تصاویر، قله‌های پراش مربوط به صفحه‌های (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۲۰۱)، (۱۱۲)، (۲۰۱)، (۰۰۴) و (۲۰۲) اکسید روی با ساختار هگزاگونال hcp است که در آن قله شدت بیشینه در صفحه (۱۰۱) در زاویه $2\theta = 36/21$ درجه نمایان شده است. تمامی قله‌های گفته شده در محدوده ۲۰ تا ۸۰ درجه (بر حسب 2θ) با کارت استاندارد شماره ۷۵-۰۸۰-۰۱ و فاز ورتزیت اکسید روی مطابقت دارد. هیچ‌گونه ناخالصی دیگری در آزمون پراش پرتو ایکس مشاهده نشد.

اندازه بلورک‌ها را می‌توان از قله با شدت بیشینه در الگوی پراش پرتو ایکس تعیین کرد. رابطه شرر وابستگی اندازه بلورک‌ها به گسترده‌گی و پهن شدن خطوط پراش را به صورت رابطه (۱) نشان می‌دهد:

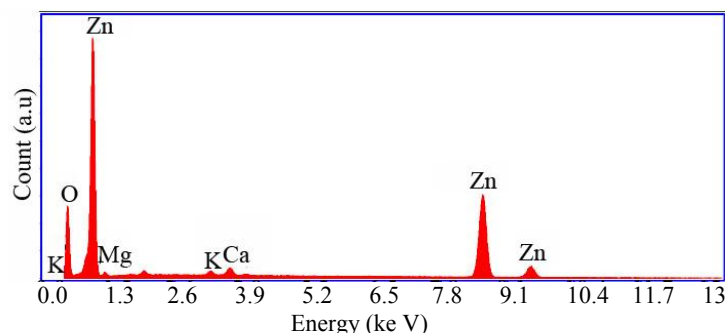
$$D_c = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی به همراه نمودار هیستوگرام توزیع اندازه ذرات از نمونه‌های الف- ج (S50)، د، ه- (S75) و- ز (S100) در دماهای کلسینه مختلف

میانگین نانوذرات (شکل ۵)، بیانگر افزایش اندازه نانوذرات با افزایش دمای کلسینه است [۲۱]. نانوذرات کلسینه شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد در نمونه S100 (شکل ۵) بزرگ‌ترین اندازه ذرات را با میانگین اندازه ذرات ۷۳ نانومتر دارد که در بین نمونه‌های دیگر بیشترین میزان کلوخه شدن در آن نیز دیده می‌شود. همان‌طور که در مقدمه بیان شد، عصاره رزماری سرشار از ترکیبات پلی فنولی نظیر رزمارینیک اسید و کارسونیک اسید است. در اینجا این مواد با برقراری پیوند از طریق گروه‌های کربوکسیلیک خود به صورت

ذرات کوچک‌تر شده و به میانگین اندازه ۱۸ نانومتر می‌رسد. با افزایش مقدار عصاره گیاهی به ۱۰۰ میلی‌متر اندازه ذرات کمی بزرگ‌تر شده و میانگین اندازه به ۲۶ نانومتر رسیده است. با مقایسه نانوذرات کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد با نانوذرات کلسینه شده در دمای بالاتر (دمای ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد) مشاهده می‌شود که با افزایش دمای کلسینه شدن اندازه نانوذرات افزایش یافته و ریخت نانوذرات از شکل کروی به شکل صفحه‌ای تغییر می‌کند. همچنین نمودارهای هیستوگرام توزیع اندازه ذرات به همراه



شکل ۶- نمودار تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX) نمونه S75 کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد

جدول ۲- آنالیز عنصری تفکیک انرژی پرتو ایکس از نمونه کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد

| اجزا | درصد وزنی | اتمیک (درصد) |
|--------|-----------|--------------|
| اکسیژن | ۲۸/۸ | ۵۹ |
| منیزیم | ۵/۷ | ۷/۶ |
| پتاسیم | ۰/۶ | ۰/۵ |
| کلسیم | ۱/۴ | ۱/۱ |
| روی | ۶۳/۵ | ۳۱/۸ |

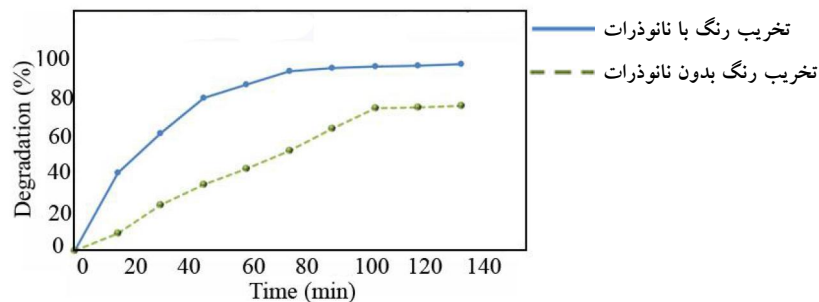
۳-۶- آزمایش فوتوکاتالیستی

به منظور انجام آزمایش فوتوکاتالیستی نمونه S75 کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد که دارای اندازه کوچک تر بود مورد استفاده قرار گرفت. نتایج شکل (۷) میزان تخریب رنگ متیلن بلو به کمک نور فرابنفش به تنهایی و در حضور فوتوکالیست سنتز شده را نشان می دهد. مطابق شکل (۷) درصد تخریب رنگ متیلن بلو در حضور نانوفوتوکاتالیست در مدت زمان ۱۳۵ دقیقه، ۹۶/۸۷ درصد است در حالی که بدون نانوفوتوکاتالیست در همین مدت زمان، درصد تخریب ۷۵/۱۷ را نشان می دهد. محققان دیگر نشان داده اند که با داپ شدن عناصری مانند کلسیم، پتاسیم و منیزیم، ساختار نوار اکسید روی تغییر می کند و با ایجاد مکان های نقص درون شبکه اکسید روی باعث جدایش الکترون-حفره ایجاد شده توسط نور UV می شود. از این رو، داپ شدن این عناصر، باعث بهبود خواص فوتوکاتالیستی می شود [۱۵ و ۲۳]. در تحقیق حاضر نیز، به دلیل داپ شدن عناصر Mg، Ca و K موجود در عصاره رزماری در شبکه نانوذرات اکسید روی، تخریب رنگ متیلن بلو در زمان

Zn²⁺-COOH به عنوان کی لیت دهنده عمل کرده و به عنوان عامل پایدار کننده مانع از رشد ذرات می شوند [۲۲]. با توجه به نتایج به دست آمده نانوذرات سنتز شده با حجم عصاره رزماری ۷۵ میلی لیتر و کلسینه شده در ۵۰۰ درجه سانتی گراد کوچک ترین اندازه را دارا بودند و به عنوان نانوذرات بهینه در نظر گرفته شدند.

۳-۵- آنالیز عنصری تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX)

آنالیز عنصری تفکیک انرژی پرتو ایکس به منظور تعیین عناصر موجود از نمونه S75 کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد در شکل (۶) آمده است. نانوذرات ZnO تشکیل شده قله های شاخص بین ۱۰-۸ کیلو الکترون ولت به ترتیب L_α و Zn K_α و ۵۲/۰ الکترون ولت K_α مربوط به اکسیژن را نشان دادند (جدول ۲) [۲۳]. همچنین، مقدار کمی عناصر Mg، Ca و K دیده می شود که به صورت ناخالصی از عصاره گیاه رزماری در شبکه اکسید روی داپ شده است.



شکل ۷- تخریب فوتوکاتالیستی ۱۰ ppm متیلن بلو بر حسب زمان (خط تیره نشان‌دهنده تخریب رنگ بدون نانوذرات روی اکسید تحت تابش لامپ فرابنفش و خط ممتد تخریب رنگ به وسیله نمونه S75)

موفقیت سنتز شد. اثر میزان عصاره رزماری و دمای کلسینه روی ریخت و اندازه نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت. نمونه سنتز شده با ۷۵ میلی لیتر عصاره گیاهی با ریخت شبه‌کروی با اندازه ذرات ۱۸ نانومتر به‌عنوان نمونه بهینه برای تخریب رنگ آلی متیلن‌بلو مورد استفاده قرار گرفت. نتایج آزمون فوتوکاتالیستی، تخریب تقریباً ۹۷ درصد در تخریب رنگ‌ها به‌کمک نانوساختار اکسید روی سنتز شده نشان داد.

کوتاه‌تر و با درصد بیشتر نسبت به نانوذرات خالص اکسید روی سایر تحقیقات [۲۶-۲۳] انجام شده است.

۴- نتیجه‌گیری

نانوذرات شبه‌کروی ZnO به‌روش سل-ژل اصلاح شده با استفاده از کلسینه کردن ژل پلی‌استر حاصل از واکنش اتیلن گلیکول و اسیدهای کربوکسیلیک موجود در عصاره گیاه رزماری کمپلکس شده با کاتیون‌های روی برای اولین بار با

واژه‌نامه

1. fourier transform infrared microscopy
2. thermogravimetry/differential thermal analysis
3. scanning electron microscopy

4. UV-Vis spectroscopy
5. X-ray diffraction pattern
6. X-ray energy dispersive spectroscopy (EDX)

مراجع

1. Kuo, C. -L., Wang, C. -L., Ko, H. -H., Hwang, W. -S., Chang, K. -M., Li, W. -L., Huang, H. -H., Chang, Y. -H. and Wang, M. -C., "Synthesis of Zinc Oxide Nanocrystalline Powders for Cosmetic Applications", *Ceramics International*, Vol. 36, pp. 693-698, 2010.
2. Kumar, P., Gusain, M., and Nagarajan, R., "Synthesis of Cu_{1.8}S and CuS from Copper-Thiourea Containing Precursors; Anionic (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) Influence on the Product Stoichiometry", *Inorganic Chemistry*, Vol. 50, pp. 3065-3070, 2011.
3. Harun, K., Mansor, N., Ahmad, Z. A., and Mohamad, A. A., "Electronic Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method: A Local density approximation with Hubbard U correction (LDA+U) Calculation and Experimental Study", *Procedia Chemistry*, Vol. 19, pp. 125-132, 2016.
4. Ong, C. B., Ng, L. Y., and Mohammad, A. W., "A Review of ZnO Nanoparticles as Solar Photocatalysts: Synthesis, Mechanisms and Applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 81, pp. 536-551, 2018.
5. Mishra, P. K., Mishra, H., Ekielski, A., Talegaonkar, S., and Vaidya, B., "Zinc Oxide Nanoparticles: A Promising Nanomaterial for Biomedical Applications", *Drug Discovery Today*, Vol. 22, pp. 1825-1834, 2017.
6. Agarwal, H., Venkat Kumar, S., and Rajeshkumar, S., "A Review on Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles – An Eco-Friendly Approach", *Resource-Efficient Technologies*, Vol. 3, pp. 406-413, 2017.

7. El-Shazly, A. N., Rashad, M. M., Abdel-Aal, E. A., Ibrahim, I. A., El-Shahat, M. F., and Shalan, A. E., "Nanostructured ZnO Photocatalysts Prepared via Surfactant Assisted Co-Precipitation Method Achieving Enhanced Photocatalytic Activity for the Degradation of Methylene Blue Dyes", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 4, pp. 3177-3184, 2016.
8. Al Abdullah, K., Awad, S., Zaraket, J., and Salame, C., "Synthesis of ZnO Nanopowders by using Sol-Gel and Studying Their Structural and Electrical Properties at Different Temperature", *Energy Procedia*, Vol. 119, pp. 565-570, 2017.
9. Madathil, A. N. P., Vanaja, K. A., and Jayaraj, M. K., "Synthesis of ZnO Nanoparticles by Hydrothermal Method, In Nanophotonic Materials IV", *Journal of International Society for Optics and Photonics*, Vol. 6639, p. 66390, 2007.
10. Yildirim, Ö. A., and Durucan, C., "Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Elaborated by Microemulsion Method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 506, pp. 944-949, 2010.
11. Chang, P. -C., Fan, Z., Wang, D., Tseng, W. -Y., Chiou, W. -A., Hong, J., and Lu, J. G., "ZnO Nanowires Synthesized by Vapor Trapping CVD Method", *Chemistry of Materials*, Vol. 16, pp. 5133-5137, 2004.
12. Kawakami, M., Hartanto, A. B., Nakata, Y., and Okada, T., "Synthesis of ZnO Nanorods by Nanoparticle Assisted Pulsed-Laser Deposition", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 42, pp. L33-L35, 2003.
13. Lee, S. D., Nam, S. -H., Kim, M. -H., Kim, Y. D., and Boo, J. -H., "Synthesis of ZnO Nanoparticles by Spray-Pyrolysis Method and Their Photocatalytic Effect", In *2010 3rd International Nanoelectronics Conference (INEC), The Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE)*, pp. 572-573., 2010.
14. Majedi, A., Davar, F., and Abbasi, A., "Sucrose-Mediated Sol-Gel Synthesis of Nanosized Pure and S-Doped Zirconia and Its Catalytic Activity for the Synthesis of Acetyl Salicylic Acid", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, pp. 4215-4223, 2014.
15. Majedi, A., Abbasi, A., and Davar, F., "Green Synthesis of Zirconia Nanoparticles using the Modified Pechini Method and Characterization of Its Optical and Electrical Properties", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 77, pp. 542-552, 2016.
16. Galceran, M., Pujol, M., Aguiló, M., and Díaz, F., "Sol-Gel Modified Pechini Method for Obtaining Nanocrystalline KRE (WO₄)₂ (RE= Gd and Yb)", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 42, pp. 79-88, 2007.
17. Bozin, B., Mimica-Dukic, N., Samojlik, I., and Jovin, E., "Antimicrobial and Antioxidant Properties of Rosemary and Sage (*Rosmarinus officinalis* L. and *Salvia officinalis* L., Lamiaceae) Essential Oils", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 55, pp. 7879-7885, 2007.
18. Zhou, J., Zhao, F., Wang, Y., Zhang, Y., and Yang, L., "Size-Controlled Synthesis of ZnO Nanoparticles and Their Photoluminescence Properties", *Journal of Luminescence*, Vol. 122, pp. 195-197, 2007.
19. Xiong, G., Pal, U., Serrano, J., Ucer, K., and Williams, R., "Photoluminescence and FTIR Study of ZnO Nanoparticles: The Impurity and Defect Perspective", *physica Status Solidi C*, Vol. 3, pp. 3577-3581, 2006.
20. Vijayakumar, S., Mahadevan, S., Arulmozhi, P., Sriram, S., and Praseetha, P. K., "Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles using *Atalantia Monophylla* Leaf Extracts: Characterization and Antimicrobial Analysis", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 82, pp. 39-45, 2018.
21. Satapathy, S., Ahlawat, A., Paliwal, A., Singh, R., Singh, M. K., and Gupta, P. K., "Effect of Calcination Temperature on Nanoparticle Morphology and Its Consequence on Optical Properties of Nd:Y₂O₃ Transparent Ceramics", *Crystal Engineering Communication*, Vol. 16, pp. 2723-2731, 2014.
22. Davar, F., Majedi, A., and Mirzaei, A., "Polyvinyl Alcohol Thin Film Reinforced by Green Synthesized Zirconia Nanoparticles", *Ceramics International*, Vol. 44, pp. 19377-19382, 2018.
23. Sugapriya, S., Lakshmi, S., Chandarshekar, B., and Ranjithkumar, R., "ZnO Needle-Like Structures: Synthesis and Characterization", *Kongunadu Research Journal*, Vol. 2, pp. 13-15, 2015.
24. Selvam, N. C. S., Narayanan, S., John Kennedy, L., and Vijaya, J. J., "Pure and Mg Doped Self-Assembled ZnO Nanoparticles for the Enhanced Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol", *Journal of Environmental Science*, Vol. 25, pp. 2157-2167, 2013.
25. Ivetic, T. B., Dimitrievska, M. R., Fincur, N. L., Đacanin, Lj. R., Gúth, I. O., Abramovic, B. F., and Lukic-Petrovic, S. R., "Effect of Annealing Temperature on Structural and Optical Properties of Mg-Doped ZnO Nanoparticles and Their Photocatalytic Efficiency in Alprazolam Degradation", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 1545-1552, 2014.
26. Li, D., Huang, J. F., Cao, L. Y., OuYang, H. B., Li, J. Y., and Yao, C. Y., "Microwave Hydrothermal Synthesis of K Doped ZnO Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Properties Under VisibleLight", *Materials Letter*, Vol. 118, pp. 17-20, 2014.