

سنتز سبز نانوکامپوزیت‌های اکسید روی آلایش یافته با سریم برای تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو و رودامین بی در محلول آبی

سید مهدی سجادی^{۱*}، امین محمدپور^۱ و حبیب اعتمادی^۲

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده علوم و فن‌آوری‌های بین رشته‌ای، دانشگاه بناب، بناب، ایران

۲- دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه بناب، بناب، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۳/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۵/۰۷

چکیده

در این پژوهش، فتوکاتالیست‌های ZnO آلایش یافته با مقادیر وزنی مختلف از سریم و با استفاده از روش سنتز سبز، سنتز شده و برای حذف آلاینده‌های رنگی متیلن بلو و رودامین بی بررسی شدند. افزودن Ce تا ۳٪، باعث کاهش اندازه ذرات، یکنواختی توزیع ذرات و افزایش سطح ویژه و بهبود خواص ساختاری و نوری گردید. با این حال، افزایش Ce به ۵٪، موجب تجمع ذرات، کاهش سطح ویژه و توزیع ناهمگن به دلیل اشباع آلایش و عدم ورود کامل Ce به شبکه ZnO شد. آلایش با Ce همچنین موجب کاهش گاف انرژی شد. به‌طوری‌که مقدار آن برای ZnO خالص و آلایش یافته با ۳٪ وزنی از سریم ($ZnCe_3$) به ترتیب ۳/۲ eV و ۲/۹۵ eV بود. همچنین، $ZnCe_3$ با تخریب ۹۴/۶٪ متیلن بلو و ۹۳/۹٪ رودامین بی در مدت ۱۸۰ min بهترین عملکرد را نشان داد. این کارایی بالا به گاف انرژی کمتر، سطح ویژه بالاتر، توزیع یکنواخت ذرات و جدایش بهینه الکترون-حفره نسبت داده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که آلایش ZnO با مقدار بهینه سریم (۳٪ وزنی) و بهره‌گیری از روش سنتز سبز، موجب بهبود چشم‌گیر کارایی فتوکاتالیستی آن در حذف رنگ‌های آلی می‌شود.

کلمات کلیدی: فتوکاتالیست اکسید روی، آلایش با سریم، سنتز سبز، تخریب آلاینده‌های رنگی، تصفیه آب

مقدمه

موجب تغییر رنگ منابع آبی می‌شوند، بلکه به دلیل ساختار پیچیده و پایداری شیمیایی بالا، از مقاومت زیادی در برابر تجزیه زیستی برخوردارند و در نتیجه، خطرات جدی برای اکوسیستم‌ها و سلامت انسان ایجاد می‌کنند [۱-۳]. رنگ‌های صنعتی اغلب دارای خواص سرطان‌زایی، جهش‌زایی و سمیت بالا برای آبزیان هستند و حتی در غلظت‌های پایین (کمتر از ۱ ppm) نیز می‌توانند از ورود نور به داخل آب

افزایش روزافزون فعالیت‌های صنعتی، به‌ویژه در صنایع نساجی، چاپ، کاغذسازی و تولید مواد شیمیایی، منجر به ورود مقادیر قابل توجهی رنگ‌های آلی به محیط زیست شده است. این ترکیبات، مانند متیلن بلو و رودامین بی، نه تنها

سنتز شدند. نتایج نشان داد که آلایش ZnO با Ce به دلیل کاهش بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره توسط زوج Ce^{3+}/Ce^{4+} ، کارایی فتوکاتالیستی را افزایش داد. نمونه حاوی ۵٪ سربیم بهترین عملکرد را نشان داد و توانست ۹۵٪ از آلاینده متیل اورانژ را در ۳ h تحت تابش نور UV تخریب کند. این بهبود به نقص‌های اکسیژنی و توانایی Ce در تسهیل انتقال بار نسبت داده شد [۱۷]. در پژوهشی دیگر فتوکاتالیست‌های Cu/ZnO با ۰ تا ۷٪ وزنی Cu به روش سل-ژل اولتراسوند سنتز شده و در حذف آلاینده‌های رنگی به کار گرفته شدند. آلایش با ۵٪ مس اندازه ذرات را به ۳۱/۵ nm، گاف انرژی را به ۲/۹ eV کاهش داد، سطح ویژه را افزایش و توزیع ذرات را یکنواخت‌تر کرد، ضمن اینکه ساختار بلوری متراکم‌تر گردید و نقص‌های شبکه کاهش یافت. نمونه مذکور در نتیجه این خواص مطلوب پس از ۳ h آزمون، میزان تخریب ۹۳/۶٪ برای رودامین بی و ۹۱/۲٪ برای متیلن بلو را ارائه نمود [۱۸]. همچنین، فتوکاتالیست‌های ZnO آلایش شده با Cu و Ce عملکرد مطلوبی در حذف سیپروفلوکساسین از آب تحت تابش نور UV نشان دادند، که نشان‌دهنده پتانسیل گسترده ترکیبات اکسید روی بنیان در تصفیه آلاینده‌های مختلف است [۱۹]. روش سنتز فتوکاتالیست‌ها بر خواص ساختاری و عملکرد آن‌ها تأثیرگذار است [۲۰-۲۲]. روش‌های مختلفی مانند سل-ژل [۲۳]، هیدروترمال [۲۴] و هم رسوبی [۲۵] و همچنین روش سنتز سبز [۲۶ و ۲۷] برای تولید فتوکاتالیست‌ها استفاده شده‌اند. اخیراً روش سنتز سبز به دلیل عدم استفاده از ترکیبات سمی، کاهش هزینه و سازگاری با محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است [۲۸]. در پژوهشی، نانوذرات ZnO با روش هم‌رسوبی و سنتز سبز با عصاره‌های پوست انار، سدر و ریشه چغندر تولید شدند. گاف انرژی نانوذرات سنتز شده به روش هم‌رسوبی ۳/۱۶ eV و برای عصاره‌های پوست انار، سدر و ریشه چغندر به ترتیب ۲/۸۴، ۲/۶۳ و ۲/۵۹ eV بود.

جلوگیری کرده و فرآیند فتوسنتز را مختل سازند [۴-۶]. در راستای حذف این آلاینده‌ها، روش‌های مختلفی مانند جذب سطحی، اکسیداسیون شیمیایی، انعقاد، فیلتراسیون غشایی و تبادل یونی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. بسیاری از این روش‌ها یا هزینه‌بر هستند و یا موجب تولید لجن ثانویه می‌شوند که مدیریت آن چالش‌برانگیز است [۷-۹]. در این میان، فرآیندهای فتوکاتالیستی به عنوان یک فن‌آوری نوین، کم‌هزینه، کارآمد و سازگار با محیط زیست توجه محققان زیادی را به خود معطوف کرده است [۱۰]. از بین نیمه‌رساناهای مختلف، ZnO به دلیل خواصی چون پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، زیست‌سازگاری، دسترسی آسان و قیمت پایین، یکی از گزینه‌های مناسب برای کاربردهای فتوکاتالیستی می‌باشد [۱۱ و ۱۲]. با این حال، پهنای باند نسبتاً بالا (۳/۲ eV) و بازترکیب سریع الکترون-حفره در ZnO منجر به کاهش کارایی آن در نور مرئی می‌شود [۱۳]. برای رفع این مشکلات، راه کارهایی نظیر آلایش با عناصر فلزی و غیرفلزی و همچنین ایجاد ساختارهای اتصال ناهمگون پیشنهاد شده‌اند [۱۴]. براساس پژوهش پونگودی و همکارانش آلایش ZnO با Ni منجر به کاهش گاف انرژی از ۳/۳۷ به ۳/۲۵ eV شد و جذب نور مرئی را افزایش داد [۱۵]. در پژوهش والجو و همکارانش ZnO با ۱ الی ۵٪ وزنی Co و Cu آلایش شد که نمونه‌های حاوی ۵٪ بهترین عملکرد را داشتند. نمونه ZnO خالص ۲/۷٪ متیلن بلو را در ۱۴۰ min تخریب کرد، درحالی‌که نمونه‌های آلایش یافته با Co و Cu به ترتیب ۶۲/۶ و ۴۲/۵٪ تخریب داشتند. آلایش Co گاف انرژی را از ۳/۲۲ به ۲/۳۹ eV کاهش داد و جدایش الکترون-حفره را بهبود بخشید، درحالی‌که گاف انرژی ZnO آلایش یافته با Cu به ۳/۰۱ eV رسید [۱۶]. نانوساختارهای فتوکاتالیستی ZnO آلایش یافته با Ce در پژوهشی توسط کومار و همکارانش بررسی شد. در مطالعه مذکور نانوساختارهای Ce-ZnO با درصدهای مختلف Ce (۱، ۵ و ۱۰٪ مولی) از طریق روش هم‌رسوبی

در سنتز فتوکاتالیست‌ها، $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به‌عنوان پیش‌ماده‌های سریم و روی به‌کار گرفته شدند. متیلن بلو و رودامین نیز به‌عنوان آلاینده‌های رنگی استفاده شدند. تمامی رنگ‌ها و پیش‌ماده‌ها از شرکت مرک خریداری شده‌اند. از آب دیونیزه به‌عنوان حلال استفاده شد. برگ‌های نعنا فلفلی از آذربایجان شرقی جمع‌آوری شد.

تهیه عصاره سبز

ابتدا مقداری از برگ‌های نعنا فلفلی جمع‌آوری شد و سپس آلودگی روی برگ‌ها با آب تمیز شدند. در ادامه برگ‌ها در هوا خشک شده و سپس به قطعات ریز بریده شدند. سپس ۱۰ g از برگ‌های خشک شده در ۱۰۰ mL آب دیونیزه ریخته شده و در 60°C به مدت ۱ h تحت حرارت قرار گرفتند. در ادامه MPLE که محلول قهوه‌ای روشن بود، به مدت ۱۵ min با سرعت ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد. در نهایت، بخش شفاف بالایی جدا شده و در مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

روش سنتز فتوکاتالیست‌ها

در سنتز فتوکاتالیست‌های ZnO آرایش شده با Ce، ابتدا نیترات روی چهار آبه در مقدار معینی آب دیونیزه حل شده و به مدت ۳۰ min و در 70°C تحت اختلاط قرار گرفت. سپس ۱۰ mL از MPLE به‌صورت قطره‌ای به محلول همگن نیترات روی اضافه شد و اختلاط به مدت ۱ h و در 70°C ادامه یافت. هم‌زمان با عملیات بالا، مقدار مناسبی از پیش‌ماده سریم در آب دیونیزه حل شد و محلول ۳۰ min و در 70°C هم زده شد. در ادامه، محلول حاوی پیش‌ماده سریم به محلول حاوی MPLE و پیش‌ماده روی اضافه شد. در این مرحله ۱۰ mL دیگر از MPLE به‌صورت قطره قطره به محلول اضافه شد و محلول به مدت ۲ h و در 70°C هم‌زده شد. سپس محلول به آرامی تا دمای محیط سرد شد.

نانوذرات تهیه شده با عصاره ریشه چغندر با تخریب ۸۷٪ متیل اورانژ در ۲۷۰ min بهترین عملکرد را داشتند، درحالی‌که نانوذرات براساس پوست انار، سدر و شیمیایی به‌ترتیب ۳۲، ۵۲ و ۵۳٪ متیل اورانژ را تخریب نمودند [۲۹]. از دیگر عصاره‌های سبز مناسب می‌توان به عصاره برگ نعنا فلفلی (MPLE) اشاره کرد. وجود ترکیبات پلی‌فنولی و فلاونوئیدی در این عصاره به تشکیل نانوذرات پایدار با خواص فتوکاتالیستی مطلوب کمک می‌کند [۳۰]. نانوکامپوزیت $\text{ZnO}/\text{ZnMoO}_4$ با MPLE به‌روش هیدروترمال سبز سنتز شد که گاف انرژی را از ۳/۲ به ۲/۶۱ eV کاهش داد و ۸۳/۷٪ آلاینده رنگی RhB در مدت زمان ۱۲۰ min تخریب کرد [۳۱]. بررسی پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهد که تاکنون، استفاده از روش سبز برای تولید فتوکاتالیست‌های ZnO آرایش یافته با سریم گزارش نشده است. لذا در این پژوهش، برای اولین بار فتوکاتالیست‌های ZnO آرایش یافته با درصدهای وزنی مختلف سریم با استفاده از روش سنتز سبز و عصاره برگ نعنا فلفلی (MPLE) تولید شدند که با بهره‌گیری از خواص پلی‌فنول‌ها و فلاونوئیدهای MPLE، نانوذرات پایدار با خواص نوری و ساختاری برتر ایجاد کردند. این فتوکاتالیست‌ها با آنالیزهای XRD، FESEM، DRS، FTIR، TEM، EDX و همچنین جذب-واجذب گاز نیتروژن ارزیابی شدند و با بهینه‌سازی درصد وزنی سریم، کارایی آن‌ها برای تخریب متیلن بلو و رودامین بی تحت نور مرئی بهبود یافت. ترکیب روش سنتز سبز و استفاده از نور مرئی به‌جای نور UV، علاوه‌بر کاهش هزینه‌های عملیاتی، زمینه‌ساز توسعه کاربردهای صنعتی و زیست‌محیطی این فتوکاتالیست‌ها در مقیاس واقعی شده است. این رویکرد پایدار و کم‌هزینه، راهکاری نوین برای تصفیه آب‌های آلوده ارائه می‌دهد.

مواد مورد استفاده در سنتز فتوکاتالیست‌ها

مواد شیمیایی

افزوده شد. پیش از ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی، تعادل جذب و وادذب با اختلاط سوسپانسیون حاوی فتوکاتالیست و آلاینده در محیط تاریک به مدت ۱ h بررسی شد. سپس، ۴ mL از محلول نمونه‌برداری شد و غلظت آلاینده باقی‌مانده با اسپکتروفتومتر مرئی-فرابنفش (UV-Vis) در طول موج‌های ۶۶۴ nm (متیلن بلو) و ۵۵۴ nm (رودامین بی) اندازه‌گیری و با غلظت اولیه مقایسه شد تا میزان حذف آلاینده از طریق جذب تعیین گردد. سپس، محلول تحت تابش لامپ هالوژن ۴۰۰ W (OSRAM، آلمان) به مدت ۱۸۰ min قرار گرفت. برای ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی، هر ۳۰ min مقدار ۴ mL از محلول نمونه‌برداری و با سرعت ۴۰۰۰ rpm به مدت ۵ min سانتریفیوژ شد. غلظت آلاینده باقی‌مانده در محلول سانتریفیوژ شده با اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد تا درصد تخریب فتوکاتالیستی محاسبه شود.

نتایج و بحث

تعیین خصوصیات فتوکاتالیست‌های سنتزی

آنالیز XRD فتوکاتالیست‌ها

الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) فتوکاتالیست‌های ZnO آلاینش شده با Ce در محدوده $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ بررسی شدند و نتایج در **شکل ۱** ارائه شد. پیک‌های مشاهده شده در زوایای 31.8° ، 34.4° ، 36.3° ، 47.5° ، 56.6° ، 62.9° ، 66.4° ، 67.9° و 69.1° و 77.1° با کارت استاندارد به شماره ۱۴۵۱-۳۶-۰۰ مقایسه شد و مشخص گردید که این پیک‌ها به ساختار رتزیت شش ضلعی ZnO تعلق دارند [۱۲] و **۳۲**. برای نمونه ZnCe5 پیک کوچکی در 28.6° 2θ مشاهده شد که در سایر نمونه‌ها این پیک دیده نشد. مقایسه این پیک با کارت استاندارد به شماره ۰۳۹۰-۰۷۵-۰۱ نشان داد که پیک مربوط به فاز مکعبی CeO_2 می‌باشد. عدم مشاهده این پیک در سایر نمونه‌ها به دلیل مقدار بسیار کم CeO_2 در آنها می‌باشد.

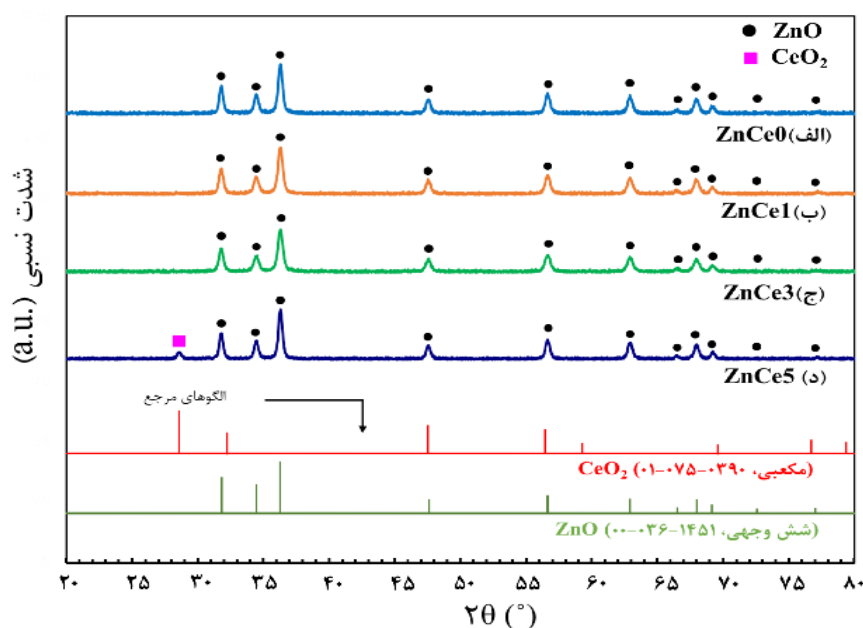
پس از سرد شدن، محلول ۱۵ min با سرعت rpm ۴۰۰۰ سانتریفیوژ شد. رسوب جامد حاصل در کف ویال‌ها دو بار با آب دیونیزه شسته شد. ترکیب نهایی در 110°C به مدت ۱۲ h خشک شد. در نهایت نمونه‌ها در 400°C به مدت ۵ h کلسینه شدند. پودرهای حاصل، فتوکاتالیست‌های ZnO آلاینش شده با Ce بودند که به روش سنتز سبز تهیه شدند. به منظور سهولت در ارجاء دهی به نمونه‌ها در متن، نمونه‌های سنتزی با ۱، ۰، ۳ و ۵٪ وزنی از Ce به ترتیب با نمادهای ZnCe0 ، ZnCe1 ، ZnCe3 و ZnCe5 نام‌گذاری شدند.

روش‌های تعیین خصوصیات فتوکاتالیست‌ها

ساختار بلوری فتوکاتالیست‌ها با استفاده از آنالیز XRD و توسط دستگاه Philips X'Pert MPD Diffractometer ارزیابی شد. به منظور بررسی توزیع ذرات از آنالیز FESEM استفاده شد. همچنین برای تأیید حضور همه عناصر و مطالعه توزیع سطحی عناصر، از آنالیز EDX بهره گرفته شد. آنالیزهای FESEM و EDX با استفاده از MIRA3 TESCAN انجام گرفت. آنالیز TEM با استفاده از دستگاه Leo 906 E ساخت شرکت ZEISS انجام شد. از آنالیز جذب-و جذب گاز نیتروژن توسط دستگاه BELSORP-mini II برای اندازه‌گیری سطح ویژه و توزیع اندازه حفرات فتوکاتالیست‌ها استفاده شد. همچنین، آنالیز FTIR برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در سطح فتوکاتالیست‌ها با استفاده از دستگاه Shimadzu IRAffinity-1S در محدوده $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد. جهت تعیین گاف انرژی فتوکاتالیست‌ها نیز آزمون DRS استفاده شد که این آزمون نیز با بهره‌گیری از دستگاه Shimadzu UV-2550 Spectrophotometer انجام گرفت.

روش ارزیابی عملکرد فتوکاتالیست‌ها

برای بررسی عملکرد فتوکاتالیستی نمونه‌ها در تخریب رنگ‌ها، در ابتدا ۱۰۰ mg فتوکاتالیست در ۱۰۰ mL محلول آبی حاوی ۱۰ ppm آلاینده رنگی



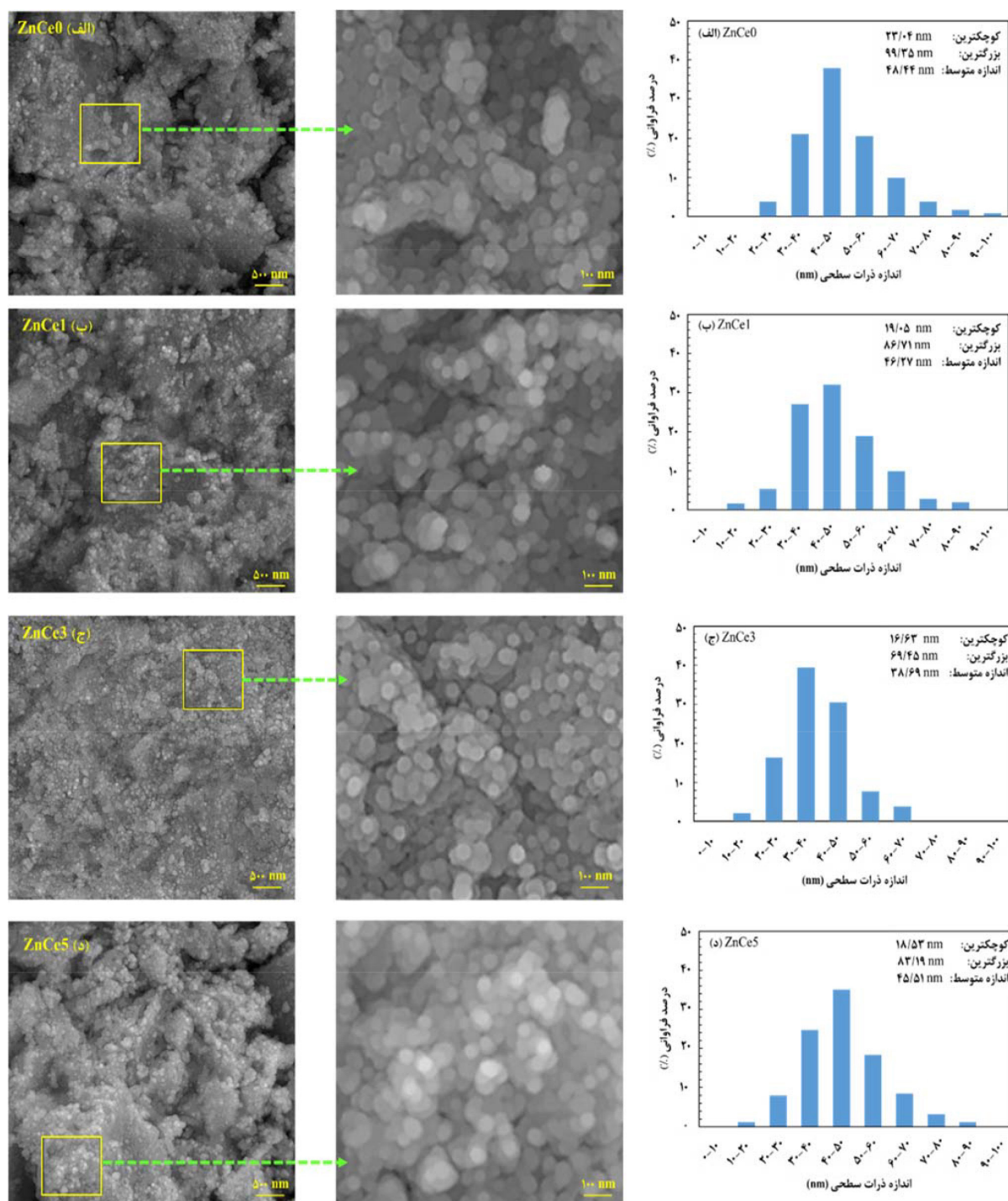
شکل ۱ الگوهای XRD فتوکاتالیست‌های ZnO آرایش شده توسط مقادیر مختلف سربیم و سنتزی به روش سبز

بر مهار رشد کریستال‌ها و کاهش بلورینگی است. این کاهش در اندازه کریستال‌ها می‌تواند سطح ویژه نمونه‌ها را افزایش داده و خواص فتوکاتالیستی، مانند بازده تخریب آلاینده‌ها یا جذب نور را بهبود بخشد. با این حال، در نمونه ZnCe5، افزایش نسبی اندازه کریستال‌ها (به ۱۵/۷ nm) و ظهور فاز CeO_2 نشان می‌دهد که غلظت بالای Ce منجر به تشکیل فاز جداگانه و کاهش اثربخشی آرایش شده است. این امر می‌تواند بر عملکرد فتوکاتالیستی نمونه‌ها تأثیر منفی بگذارد. نتایج محاسبه اندازه کریستال‌ها و روند تغییرات شدت و پهنای پیک‌ها در آنالیز XRD همخوانی دارند. نتایج نشان می‌دهد که فتوکاتالیست‌های ZnO آرایش شده با Ce با روش سنتز سبز به خوبی سنتز شده‌اند. افزایش Ce تا ۳٪ وزنی منجر به کاهش اندازه کریستال‌ها و بلورینگی شده، اما در ۵٪ وزنی، به دلیل تشکیل فاز CeO_2 ، این روند معکوس شده و اندازه کریستال‌ها اندکی افزایش یافته است.

آنالیز FESEM فتوکاتالیست‌ها

براساس تصاویر FESEM ارائه شده در شکل ۲، افزایش محتوای Ce تا ۳٪ منجر به توزیع همگن‌تر و یکنواخت‌تر شده است.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که آرایش نمودن شدن Ce در ساختار ZnO برای نمونه‌های ZnCe1 و ZnCe3 با موفقیت انجام شده ولی با افزایش غلظت Ce در نمونه ZnCe5، به دلیل تشکیل فاز جداگانه CeO_2 ، آرایش کامل صورت نگرفته است. برای تأیید حضور Ce در ساختار نمونه‌های ZnCe1 و ZnCe3، آنالیز EDX در بخش‌های بعدی ارائه خواهد شد. نتایج آنالیز XRD نشان داد که با افزایش درصد وزنی Ce، شدت پیک‌های پراش کاهش یافته و پهنای آنها افزایش می‌یابد، که نشان‌دهنده کاهش بلورینگی و کوچک‌تر شدن اندازه کریستال‌ها است. با این حال، در نمونه ZnCe5 نسبت به ZnCe3، شدت پیک‌ها اندکی افزایش یافته و پهنای پیک‌ها کمی کاهش یافته است، که حاکی از افزایش نسبی بلورینگی در این نمونه است. اندازه کریستال‌های فتوکاتالیست‌ها با بهره‌گیری از نرم‌افزار X'Pert HighScore Plus و فرمول شرر محاسبه شد. نتایج حاصل از این محاسبات برای فتوکاتالیست‌های ZnCe0، ZnCe1، ZnCe3 و ZnCe5 به ترتیب ۱۹/۲، ۱۷/۵، ۱۴/۴ و ۱۵/۷ nm به دست آمد. کاهش اندازه کریستال‌ها با افزایش مقدار Ce تا نمونه ZnCe3 (از ۱۹/۲ به ۱۴/۴ nm) نشان‌دهنده تأثیر آرایش Ce



شکل ۲ تصاویر FESEM و توزیع اندازه ذرات فتوکاتالیست‌های ZnO آلاینش شده با مقادیر مختلف سربیم

این امر منجر به برهم‌کنش قوی فلز-پایه و مانع از گسترش اندازه کریستال‌ها شده است. ولی با افزایش Ce به ۵٪ آلاینش ZnO با Ce به‌طور کامل اتفاق نیفتاده که این امر می‌تواند منجر به کاهش برهم‌کنش فلز-پایه شده و نهایتاً گسترش اندازه کریستال‌ها و نانوذرات شود.

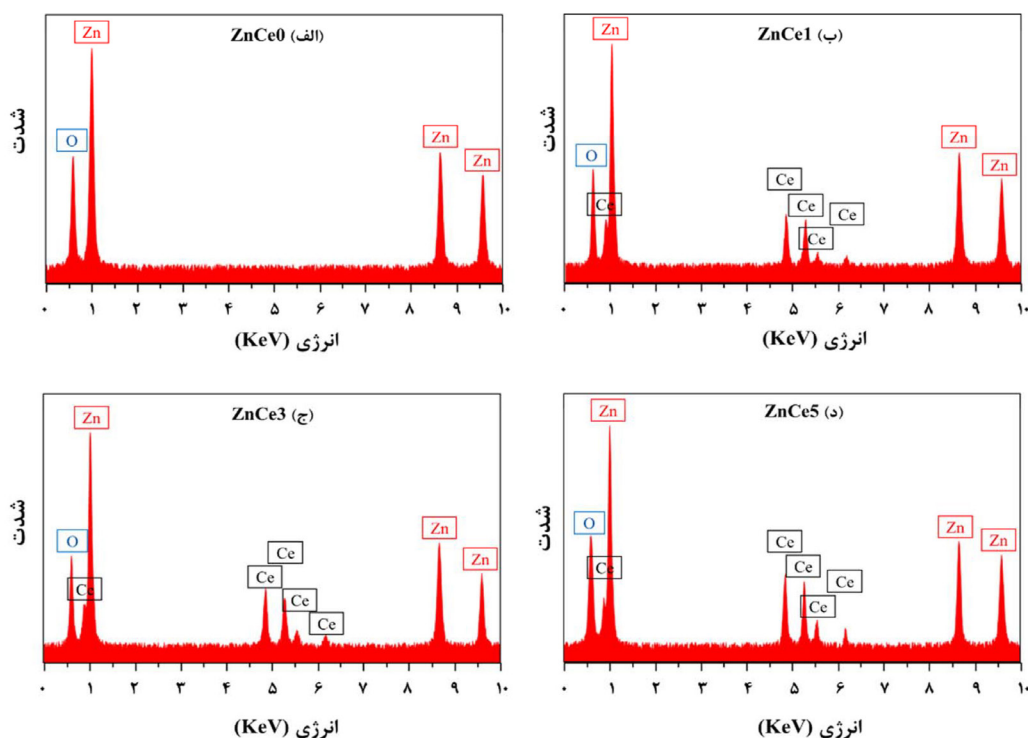
همچنین، اندازه متوسط ذرات نیز کوچکتر شده‌اند. ولی با افزایش محتوی Ce به ۵٪، توزیع ذرات غیریکنواخت‌تر شده و اندازه متوسط ذرات نسبتاً بزرگتر شده است. همان‌طور که در آنالیز XRD بیان شد با افزودن Ce تا ۳٪، آلاینش انجام شده و Ce به‌طور کامل وارد شبکه ZnO شده است که

دارند. ذرات کوچکتر با توزیع یکنواخت‌تر منجر به افزایش سطح ویژه و دسترسی بیشتر واکنش دهنده‌ها به سایت‌های فعال شده و نهایتاً نرخ واکنش را افزایش می‌دهند [۳۳ و ۳۴]. با توجه به روند تغییرات اندازه ذرات محتمل است که بیشترین سطح ویژه و بالاترین نرخ فعالیت کاتالیستی برای $ZnCe3$ حاصل شود که این امر در آنالیز جذب-واجذب گاز نیتروژن و ارزیابی عملکرد فتوکاتالیست‌ها مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

آنالیز EDX فتوکاتالیست‌ها

براساس نتایج آنالیز EDX که در شکل ۳ نمایش داده شده، تمامی عناصر سازنده فتوکاتالیست‌ها شامل اکسیژن، روی و سرب، در ساختار نمونه‌های سنتزی حضور دارند. همان‌طور که در آنالیز XRD اشاره شد حضور Ce در نمونه‌های $ZnCe1$ و $ZnCe3$ با توجه به آرایش کامل Ce در ساختار ZnO مبهم بود و بایستی در آنالیز EDX بررسی شود. آنالیز EDX تأیید می‌کند که Ce در همه سه نمونه آرایش شده یعنی $ZnCe3$ ، $ZnCe1$ و $ZnCe5$ در ساختار فتوکاتالیست‌ها موجود می‌باشد.

همچنین، دلیل مشاهده کلوخه‌ها برای $ZnCe5$ می‌تواند ناشی از تفاوت شعاع یونی Ce^{+3} و Zn^{+2} باشد چون شعاع یونی Ce^{+3} بزرگتر از Zn^{+2} است لذا افزودن بیشتر سرب می‌تواند منجر به آرایش ناقص شده و بخشی از سرب به صورت فاز جداگانه باقی بماند. بنابراین برای $ZnCe5$ پدیده کلوخه شدن ذرات در ساختار پدیدار شده است. نتایج کمی مربوط به توزیع اندازه ذرات هم نشان می‌دهند که اندازه متوسط ذرات برای فتوکاتالیست‌های $ZnCe0$ ، $ZnCe1$ و $ZnCe3$ به ترتیب ۴۸/۴۴، ۴۶/۲۷، ۳۸/۶۹ و $ZnCe5$ به دست آمد. بنابراین با افزایش محتوی سرب تا ۳٪ وزنی اندازه متوسط ذرات کوچکتر شده و محدوده غالب اندازه ذرات که در محدوده ۵۰-۴۰ nm بوده به ناحیه ۳۰-۴۰ nm کاهش یافته است. با افزوده شدن بیشتر سرب اندازه ذرات بزرگتر شده و محدوده غالب اندازه ذرات دوباره به ناحیه ۵۰-۴۰ بازگشته است. براساس نتایج، $ZnCe3$ علاوه بر اینکه کوچکترین اندازه متوسط ذرات و باریک‌ترین توزیع اندازه ذرات را ارائه نموده است، تقریباً ۹۰٪ ذرات $ZnCe3$ نیز در محدوده کمتر از ۵۰ nm قرار



شکل ۳ تصاویر EDX فتوکاتالیست‌های ZnO آرایش شده با مقادیر مختلف سرب: الف) $ZnCe0$ ، ب) $ZnCe1$ ، ج) $ZnCe3$ و د) $ZnCe5$

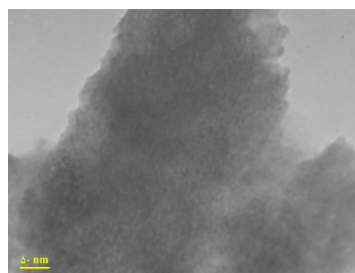
یافت. نمودارهای توزیع اندازه حفرات نشان داد، با افزایش سریم تا ۳٪، سهم حفرات با قطر کوچک‌تر (کمتر از ۱۵ nm) افزایش یافته، درحالی‌که با افزایش بیشتر سریم، حفرات با قطرهای بزرگ‌تر غالب شده‌اند. تحلیل‌های XRD و FESEM نشان داد که افزودن سریم تا ۳٪ وزنی باعث توزیع یکنواخت‌تر و تشکیل ذرات کوچک‌تر می‌شود، درحالی‌که در نمونه $ZnCe_3$ تجمع ذرات و افزایش اندازه ذرات مشاهده شد. این نتایج با تغییرات سطح ویژه هم‌خوانی دارد. براساس مطالعات پیشین، نرخ تخریب رنگ در فتوکاتالیست‌های ناهمگن با سطح ویژه رابطه مستقیم دارد [۳۷-۳۵]. بنابراین، انتظار می‌رود $ZnCe_3$ بالاترین نرخ تخریب رنگ را نشان دهد که این فرضیه در بخش عملکرد فتوکاتالیستی بررسی خواهد شد.

آنالیز FTIR فتوکاتالیست‌های سنتزی

شکل ۶ نتایج آنالیز FTIR فتوکاتالیست‌های $ZnCe_0$ ، $ZnCe_1$ ، $ZnCe_3$ و $ZnCe_5$ ارائه نموده است. گروه‌های عاملی موجود در سطح در بازه $4000-400\text{ cm}^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفتند. پیک‌های مشاهده‌شده در 490 cm^{-1} و 535 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای $Zn-O$ و $Ce-O$ می‌باشند [۳۸ و ۳۹]. همچنین، پیک‌هایی که در 1430 ، 1640 و 3450 cm^{-1} ظاهر شدند ناشی از حضور گروه‌های عاملی OH هستند [۴۲-۴۰]. همچنین، یک ارتعاش در 2350 cm^{-1} شناسایی شد که به کشش نامتقارن پیوند $C=O$ مربوط می‌شود و احتمالاً منشأ آن CO_2 موجود در اتمسفر است [۴۵-۴۳]. نمودارها تقریباً مشابه یکدیگر بوده و تفاوت عمده آنها ناشی از شدت پیک‌های OH می‌باشد. به‌طور کلی با افزایش محتوی Ce شدت پیک cm^{-1} 3450 اندکی افزایش یافته و بیشترین شدت برای $ZnCe_3$ مشاهده شد. براساس مراجع [۴۸-۴۶]، افزایش گروه‌های OH باعث بهبود جداسازی الکترون-حفره شده و در نتیجه کاهش نرخ بازترکیبی الکترون-حفره می‌شود.

آنالیز TEM فتوکاتالیست‌های سنتزی

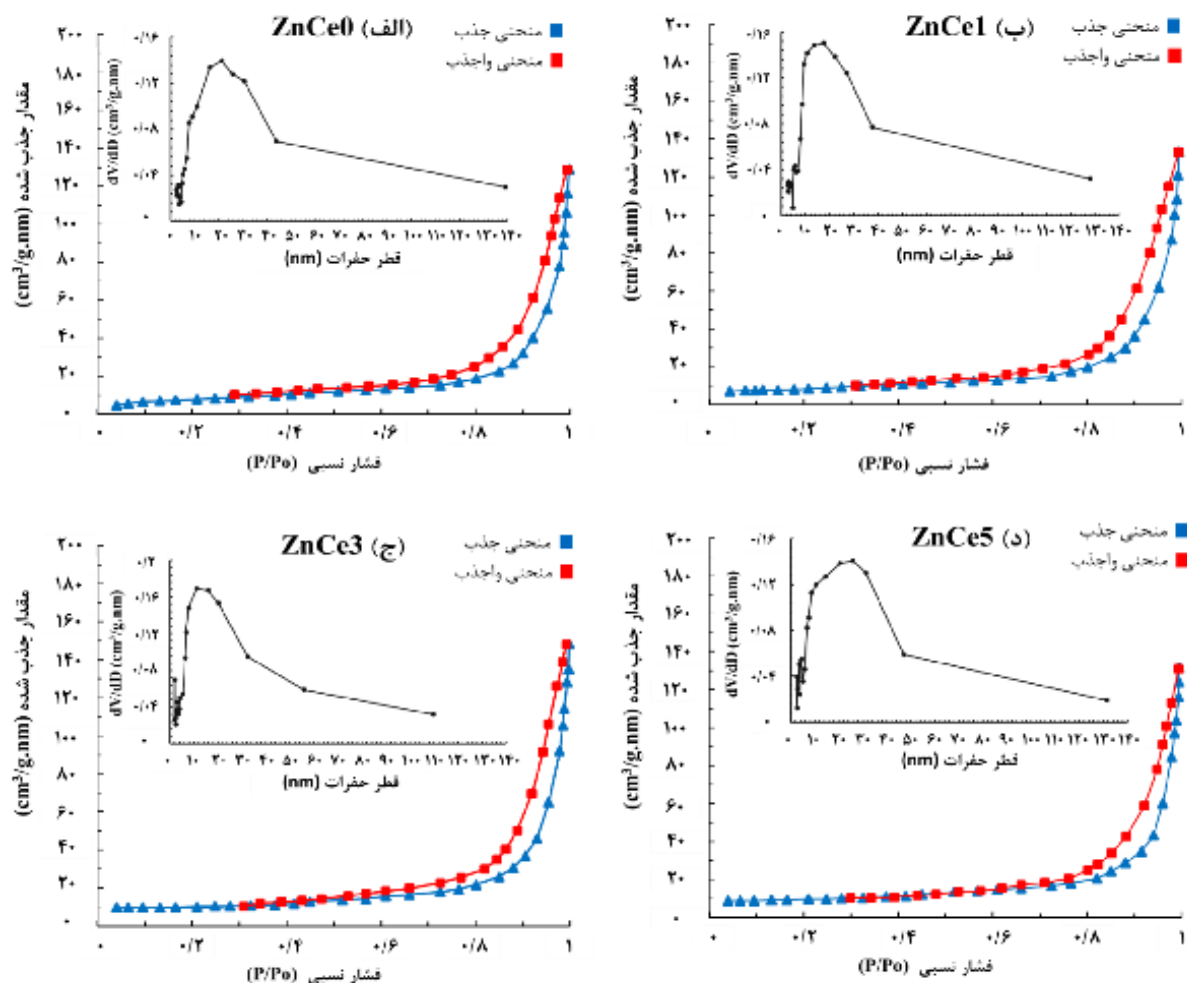
به‌منظور بررسی دقیق‌تر مورفولوژی فتوکاتالیست‌های سنتز شده، آنالیز TEM بر روی نمونه $ZnCe_3$ انجام شد و تصویر مربوطه در **شکل ۴** ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، اکثر ذرات فلزی اندازه‌ای کمتر از ۵۰ nm دارند. این تصویر نشان‌دهنده‌ی توزیع یکنواخت اندازه ذرات و پراکندگی مناسب نانوذرات فلزی در ساختار نمونه است. وجود ذرات فلزی ریز و یکنواخت می‌تواند منجر به افزایش سطح ویژه و در نتیجه بهبود عملکرد فتوکاتالیستی فتوکاتالیست شود. این ویژگی‌های ساختاری با نتایج حاصل از آنالیزهای FESEM و EDX نیز مطابقت دارند.



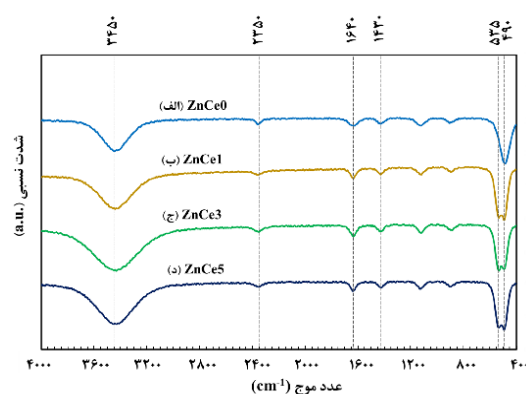
شکل ۴ آنالیز TEM فتوکاتالیست اکسید روی آلیش شده توسط سریم

آنالیز جذب-واجذب گاز نیتروژن فتوکاتالیست‌های سنتزی

در **شکل ۵** ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفرات برای فتوکاتالیست‌ها ارائه شده است. براساس طبقه‌بندی IUPAC، ایزوترم‌های جذب از نوع IV هستند که نشان‌دهنده وجود ساختار مزوپور در نمونه‌هاست. الگوی هیستریزس نوع H_3 نیز تأییدکننده حضور مزوحفرات شکاف‌مانند با مشارکت جزئی میکروحفرات است. سطح ویژه فتوکاتالیست‌های $ZnCe_0$ ، $ZnCe_1$ ، $ZnCe_3$ و $ZnCe_5$ به ترتیب $32/5$ ، $33/6$ ، $37/8$ و $35/7\text{ m}^2/\text{gr}$ محاسبه شد. با افزایش مقدار سریم تا ۳٪ وزنی، مساحت سطح ویژه افزایش یافت و در نمونه $ZnCe_3$ به حداکثر مقدار خود رسید، اما در نمونه $ZnCe_5$ کاهش



شکل ۵ ایزوترم‌های جذب-واجذب و توزیع اندازه حفرات برای فتوکاتالیست‌های اکسید روی آرایش شده توسط سربیم



شکل ۶ آنالیز FTIR فتوکاتالیست‌های اکسید روی آرایش شده توسط سربیم

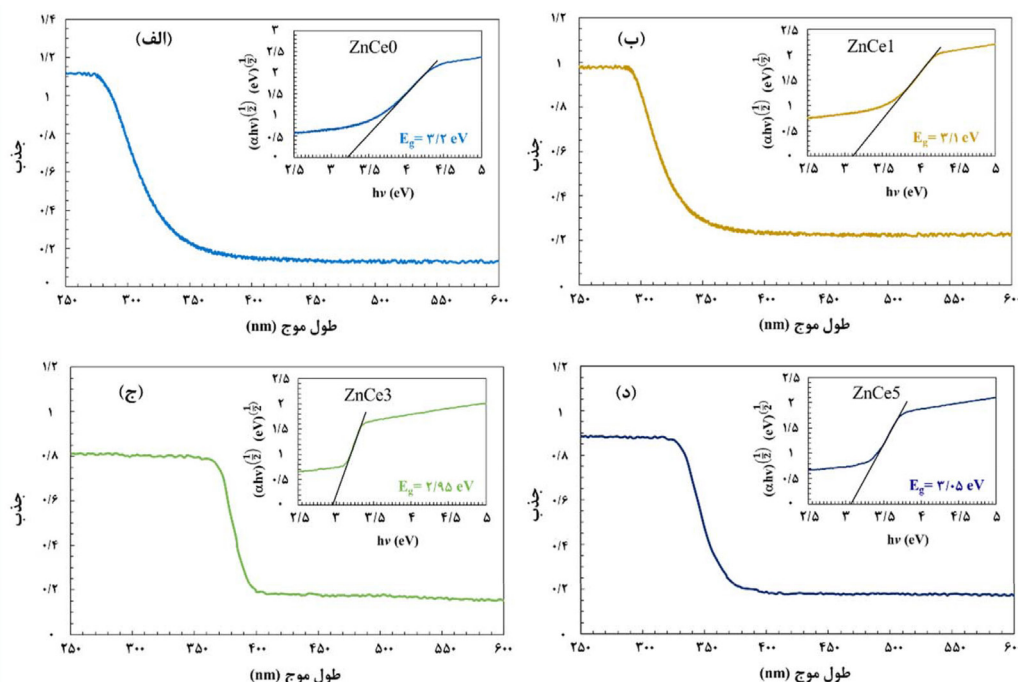
همچنین با توجه به توضیحات مذکور، بیشترین تخریب رنگ را ارائه نماید. این مطلب در بخش ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی بررسی خواهد شد.

علاوه بر این، افزایش میزان رادیکال‌های آزاد سطحی OH نیز می‌تواند منجر به تشدید نرخ تخریب آلاینده‌ها شود [۴۶]. لذا، محتمل است که $ZnCe_3$ به دلیل شدت بالای پیک OH در آن و

شده، منتقل گردیده‌اند. متعاقباً، انرژی مورد نیاز برای برانگیزش الکترون کاهش یافته است. با این حال، در نمونه ZnCe_3 ، گاف انرژی نسبت به نمونه بهینه (ZnCe_3) افزایش یافته است که ممکن است به دلایل مختلفی مرتبط باشد. در غلظت‌های بالاتر Ce ، احتمال وقوع پدیده‌هایی مانند اشباع ترازهای انرژی میان‌گذر، تجمع سریم در سطح نانوذرات، و افزایش نقایص ساختاری غیربهینه بالا می‌رود. در چنین شرایطی، به جای تسهیل انتقال بار و کاهش گاف انرژی، سریم ممکن است منجر به ایجاد مراکز باز ترکیب الکترون-حفره و افزایش پراکندگی نوار انرژی شود. این عوامل می‌توانند باعث کاهش تعداد ترازهای میان‌گذر مؤثر و افزایش انرژی مورد نیاز برای برانگیزش الکترون شوند. همچنین، تجمع بیش‌ازحد یون‌های Ce در سطح ممکن است ساختار بلوری را مختل کرده و باعث محدودیت در انتقال بار و تضعیف جذب نور مرئی شود [۵۱]. این پدیده‌ها مجموعاً می‌توانند منجر به افزایش گاف انرژی و کاهش عملکرد فتوکاتالیستی در مقایسه با نمونه‌های با درصد بهینه سریم شوند.

آنالیز DRS فتوکاتالیست‌های سنتزی

برای ارزیابی ساختار انرژی و خواص نوری فتوکاتالیست‌های سنتزی، آنالیز DRS انجام شد و نتایج در شکل ۷ ارائه شدند. لبه‌های جذب برای ZnCe_0 ، ZnCe_1 ، ZnCe_3 و ZnCe_5 به ترتیب ۳۶۰، ۳۷۰، ۴۱۰ و ۳۸۵ nm بودند. بنابراین، می‌توان گفت که فتوکاتالیست ZnO بیشتر نور فرابنفش را جذب می‌کند. آرایش با Ce منجر به تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی ZnCe_0 شده، و در نتیجه، یک جابه‌جایی در گاف انرژی به سمت ناحیه مرئی رخ داده است [۴۹ و ۵۰]. محتمل است که این جابه‌جایی باعث افزایش کارایی فتوکاتالیستی شود. برای تعیین گاف انرژی، نمودارهای $(\alpha h\nu)^{0.5}$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) برای فتوکاتالیست‌ها رسم شد که در شکل ۷ نمایش داده شده‌اند. گاف انرژی برای ZnCe_0 ، ZnCe_1 ، ZnCe_3 و ZnCe_5 به ترتیب ۳/۲، ۳/۱، ۲/۹۵ و ۳/۰۵ eV محاسبه شدند. می‌توان بیان کرد که آرایش با Ce منجر به ایجاد ترازهای جدیدی با گاف انرژی پایین‌تر نسبت به گاف اصلی شده است. در نتیجه، بخشی از الکترون‌های برانگیخته‌شده به‌جای بازگشت به تراز حفره، به‌سطح جدیدی که توسط Ce ایجاد



شکل ۷ آنالیز DRS فتوکاتالیست‌های اکسید روی آرایش شده توسط سریم

ارزیابی عملکرد کاتالیستی فتوکاتالیست‌ها

تأثیر نوع فتوکاتالیست

تغییرات غلظت نسبی (C_t/C_0) رنگ‌های متیلن بلو و رودامین بی در ۱۸۰ min فعالیت فتوکاتالیست‌های سنتزی اندازه‌گیری و نتایج در **شکل ۸** ارائه شد. قبل از تست تخریب فتوکاتالیستی برای هر نمونه، میزان جذب رنگ‌ها به مدت ۶۰ min در شرایط تاریک (بدون نور) مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های انجام شده در شرایط تاریکی منجر به تخریب تقریبی ۱۰٪ برای تمام فتوکاتالیست‌ها شد. براساس نتایج، آلیس ZnO با ۱ و ۳٪ وزنی از Ce منجر به افزایش تخریب رنگ‌ها در مقایسه با ZnO خالص شد و بیشترین میزان تخریب برای $ZnCe_3$ گزارش شد. میزان حذف متیلن بلو و رودامین بی توسط $ZnCe_3$ به ترتیب ۹۴/۶ و ۹۳/۹٪ بود. میزان بالای حذف آلاینده‌های رنگی توسط $ZnCe_3$ می‌تواند ناشی از خواص مطلوب آن همچون توزیع یکنواخت ذرات، اندازه ذرات کوچکتر و مساحت سطح بالاتر باشد. با افزایش محتوای Ce (بیش از ۳٪)، اندازه ذرات بزرگتر شده، توزیع ذرات غیریکنواخت‌تر و مساحت سطح کاهش یافته است. همچنین مواردی از به هم چسبیدن ذرات در سطح مشاهده شد. تغییرات ذکر شده منجر به فعالیت فتوکاتالیستی کمتر برای نمونه‌های غنی از سریم ($ZnCe_5$) شد. درصد تخریب متیلن بلو و رودامین بی برای $ZnCe_3$ به ترتیب ۷۵/۱ و ۷۶/۷٪ بود. بنابراین، ۳٪ وزنی مقدار بهینه Ce جهت آلیس ZnO می‌باشد و $ZnCe_3$ بهترین

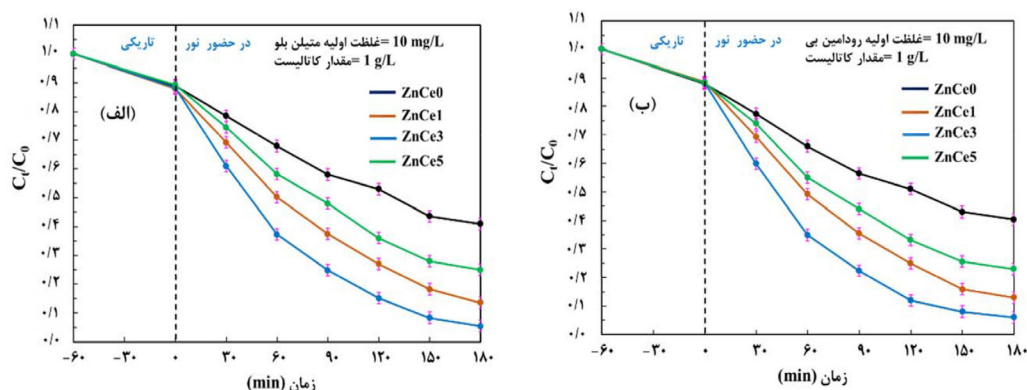
عملکرد فتوکاتالیستی را در بین نمونه‌های سنتزی از خود نشان داد. هر چند که تخریب آلاینده‌های رنگی متیلن بلو و رودامین بی توسط فتوکاتالیست‌ها قابل قبول و در یک حدود بود، ولی مقایسه نتایج مشخص نمود که فتوکاتالیست‌ها توانایی مؤثرتری در حذف متیلن بلو نسبت به رودامین بی دارند. میزان تخریب بیشتر متیلن بلو نسبت به رودامین بی می‌تواند به دلیل جذب بهتر بر سطح فتوکاتالیست، ساختار ساده‌تر شیمیایی و واکنش‌پذیری بالاتر آن با گونه‌های فعال تولیدشده باشد.

بررسی سینتیک واکنش

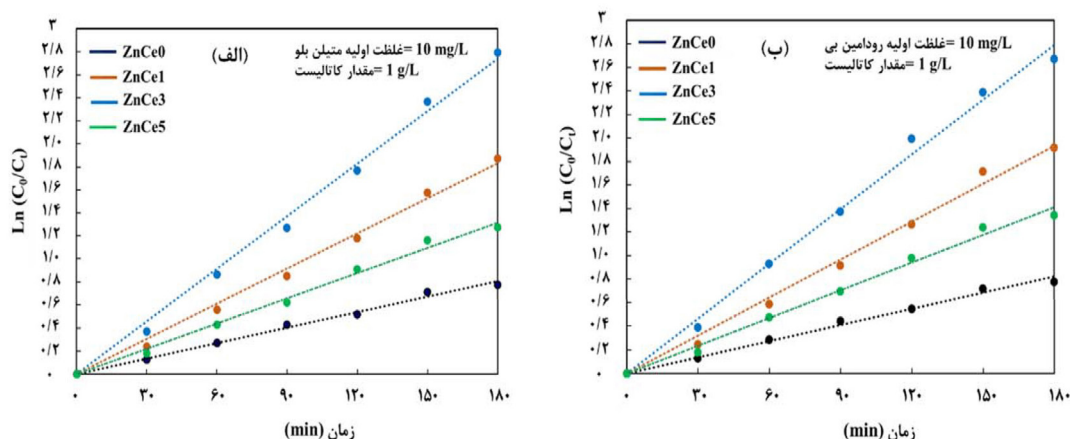
در ادامه، سینتیک تخریب فتوکاتالیستی رودامین بی و متیلن بلو توسط فتوکاتالیست‌های اکسید روی آلیس شده با سریم مورد بررسی قرار گرفت. در این ارزیابی، نمودار تغییرات $\ln(C_t/C_0)$ با تغییرات زمان (رابطه ۱) براساس مدل لانگمویر-هینسلوود برای همه نمونه‌ها ترسیم شد و در **شکل ۹** ارائه شده است. همان‌طور که از تطبیق نتایج حاصل، با نمودارها مشخص است، مدل شبه مرتبه اول با سینتیک تخریب رودامین بی و متیلن بلو سازگار می‌باشد.

$$\ln(C_t/C_0) = k_{app} * t \quad (1)$$

سپس، براساس مدل شبه مرتبه اول، ثابت‌های سرعت ظاهری واکنش‌ها (k_{app}) و همچنین ضریب همبستگی (R^2) برای تمام فتوکاتالیست‌ها محاسبه و در **جدول ۱** ارائه شد. بیشترین سازگاری با مدل شبه مرتبه اول و همچنین بیشترین k_{app} برای هر دو رنگ در مورد $ZnCe_3$ حاصل شد.



شکل ۸ تخریب فتوکاتالیستی رنگ‌های الف) متیلن بلو و ب) رودامین بی توسط فتوکاتالیست‌های سنتزی



شکل ۹ سینتیک تخریب شبه مرتبه اول: (الف) متیلن بلو و (ب) رودامین بی توسط فتوکاتالیست های سنتزی

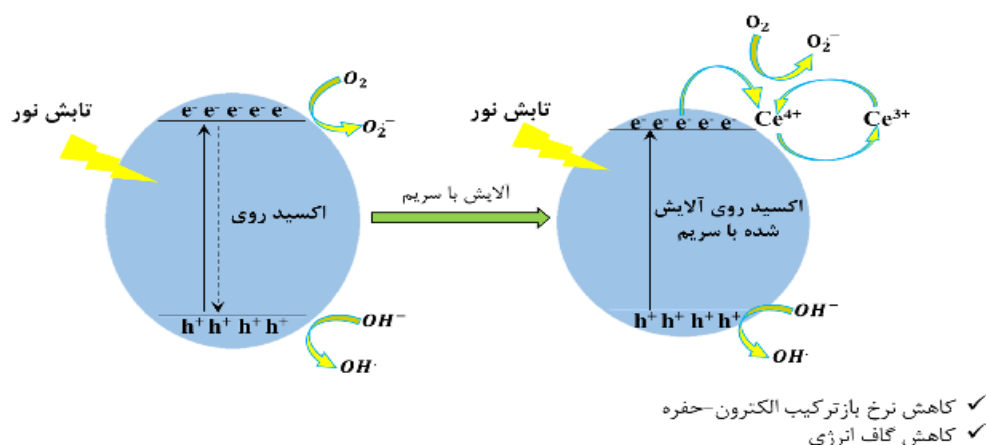
جدول ۱ ضرایب همبستگی و ثابت های سرعت برای تخریب نوری متیلن بلو و رودامین بی

نمونه	متیلن بلو		رودامین بی	
	k_{app}	R^2	k_{app}	R^2
ZnCe0	۰/۰۰۴۵	۰/۹۹۲۵	۰/۰۰۴۶	۰/۹۹۱۶
ZnCe1	۰/۰۱۰۲	۰/۹۹۴۲	۰/۰۱۰۷	۰/۹۹۲۴
ZnCe3	۰/۰۱۵۲	۰/۹۹۴۸	۰/۰۱۵۵	۰/۹۹۳۱
ZnCe5	۰/۰۰۷۳	۰/۹۹۳۳	۰/۰۰۷۸	۰/۹۹۰۶

فعال اکسیژنی مانند $\cdot OH$ و O_2^- را افزایش می دهد، که برای تخریب رنگ ها حیاتی هستند [۵۲-۵۴]. تحلیل DRS شکل ۷ نشان داد که افزودن سریم تا ۳٪ وزنی، گاف انرژی را از ۳/۲ به ۲/۹۵ eV کاهش داده، که امکان جذب بهتر نور مرئی و در نتیجه افزایش بازده فتوکاتالیستی را فراهم می کند. این بهبود با اندازه ذرات کوچک تر، پراکندگی یکنواخت و افزایش سطح ویژه نمونه $ZnCe_3$ پشتیبانی می شود، که در مجموع جذب سطحی را افزایش داده و انتقال حامل های بار را تسریع می کند. اثرات هم افزای بهبود جذب نور و کاهش باز ترکیب الکترون-حفره، به همراه افزایش تولید گونه های فعال اکسیژنی، همگی به بهبود فعالیت فتوکاتالیستی کمک می کنند. شکل ۱۰ به صورت شماتیک سازوکار پیشنهادی فتوکاتالیستی برای تخریب رنگ با استفاده از ZnO آلاینش شده با سریم را نشان می دهد.

سازوکار عملکرد فتوکاتالیستی

عملکرد فتوکاتالیستی یک ماده عمدتاً از طریق افزایش جذب نور و کاهش نرخ باز ترکیب الکترون-حفره بهبود می یابد. افزودن یون های سریم به ماتریس ZnO سطوح پذیرنده ای ایجاد می کند که به عنوان تله های الکترونی عمل کرده، از باز ترکیب الکترون-حفره می کاهد و عمر حامل های بار را افزایش می دهد. علاوه بر این، یون های سریم با ایجاد نقص های اکسیژنی و تغییرات در ساختار بلوری اکسید روی، ساختار نواری آن را اصلاح کرده و جذب نور را بهبود می بخشد. تحت تابش نور، الکترون ها و حفره های فوتوالقایی در ZnO آلاینش شده با سریم تولید می شوند. الکترون های برانگیخته به باند هدایت منتقل می شوند، جایی که یون های Ce^{4+} می توانند آن ها را به دام انداخته و به Ce^{3+} کاهش یابند، که این فرآیند جداسازی بار را تسهیل می کند. این سازوکار، تولید گونه های



شکل ۱۰ سازوکار تخریب رنگ در فتوکاتالیست اکسید روی آلاینده شده با سریم

سنتز سبز و محتوای بهینه سریم، منجر به کاهش نرخ بازترکیب الکترون-حفره، اندازه ذرات کوچکتر، توزیع یکنواخت و گاف انرژی کمتر شد. این عوامل به بهبود عملکرد فتوکاتالیستی کمک نمودند. برای ارزیابی کارایی فتوکاتالیست‌ها، فعالیت فتوکاتالیستی آن‌ها با داده‌های مطالعات پیشین مقایسه شد. همان‌طور که در **جدول ۲** خلاصه شده است، نرخ تخریب RhB و MB تحت نور مرئی با استفاده از ZnCe3 به ترتیب ۹۳/۹٪ و ۹۴/۶٪ پس از ۱۸۰ min بود. این نتایج نشان‌دهنده کارایی فتوکاتالیستی عالی ZnCe3، با در نظر گرفتن عوامل کلیدی مانند نوع منبع نور، روش سنتز، هزینه پیش‌ماده‌ها و زمان تخریب می‌باشد.

مقایسه عملکرد فتوکاتالیست‌های سنتزی با مطالعات قبلی

در بسیاری از مطالعات پیشین، روش‌های سنتز مختلفی مانند سل-ژل، هیدروترمال و تکنیک‌های سونوشیمیایی برای سنتز فتوکاتالیست‌ها استفاده شده است [۵۷-۵۵]. در این پژوهش، از روش سنتز سبز با بهره‌گیری از عصاره برگ نعنا فلفلی استفاده شد که به دلیل حضور ترکیباتی مانند پلی‌فنول‌ها و فلاونوئیدها، نانوذرات پایداری با خواص فتوکاتالیستی مطلوب تولید کرد [۳۰]. این ترکیبات با تثبیت ساختار نانوذرات و کاهش اندازه آن‌ها، به بهبود عملکرد فتوکاتالیستی کمک کردند. مقدار بهینه آلاینده سریم (۳٪ وزنی) برای اکسید روی شناسایی شد، جایی که اثرات ترکیبی روش

جدول ۲ مقایسه کارایی فتوکاتالیست‌های سنتزی با مراجع مختلف

مرجع	درصد تخریب	آلاینده	منبع نوری	روش سنتز	فتوکاتالیست
[۵۵]	۸۷/۴ در ۳۰۰ min	متیلن بلو	نور مرئی	هیدروترمال	ZnO آلاینش شده با Mn
[۱۶]	۶۲/۶ در ۱۴۰ min	متیلن بلو	نور مرئی	سل-ژل	ZnO آلاینش شده با Co
[۱۶]	۴۲/۵ در ۱۴۰ min	متیلن بلو	نور مرئی	سل-ژل	ZnO آلاینش شده با Cu
[۵۸]	۸۰ در ۱۸۰ min	متیلن بلو	نور مرئی	الکتروریسی - سل-ژل	ZnO آلاینش شده با Cu
[۵۹]	۸۸ در ۳۶۰ min	متیلن بلو	لامپ جیوه ای	الکتروریسی	ZnO آلاینش شده با Fe
[۵۹]	۴۸ در ۳۶۰ min	متیلن بلو	لامپ جیوه ای	الکتروریسی	ZnO
[۶۰]	۵۵ در ۲۰۰ min	متیلن بلو	نور مرئی	سل-ژل	ZnO آلاینش شده با Cd
[۶۱]	۹۲ در ۱۸۰ min	متیلن بلو	نور فرابنفش	سل-ژل	ZnO آلاینش شده با Fe
[۶۲]	۳۰ در ۱۸۰ min	رودامین بی	نور مرئی	هیدروترمال	ZnO آلاینش شده با Sr
[۶۳]	۸۷ در ۱۲۰ min	رودامین بی	نور مرئی	احتراقی	ZnO آلاینش شده با Ce
[۵۴]	۸۶ در ۱۸۰ min	متیلن بلو	نور فرابنفش	رفلاکس	ZnO آلاینش شده با Ce
[۶۴]	۷۸ در ۱۲۰ min	رودامین بی	نور فرابنفش و مرئی	همرسوبی	ZnO آلاینش شده با Mg
[۶۵]	۵۰ در ۳۰۰ min	متیلن بلو	نور خورشید	سنتز سبز	ZnO آلاینش شده با Ca
[۶۶]	۶۶ در ۱۲۰ min	رودامین بی	نور فرابنفش	سنتز سبز	ZnO آلاینش شده با Ag
[۶۷]	۷۲ در ۱۸۰ min	متیلن بلو	نور مرئی	سنتز سبز	TiO ₂ آلاینش شده با Cu
[۱۲]	۹۲/۱ در ۱۸۰ min	متیلن بلو	نور مرئی	سنتز سبز	ZnO آلاینش شده با Cu
[۱۲]	۹۴/۲ در ۱۸۰ min	رودامین بی	نور مرئی	سنتز سبز	ZnO آلاینش شده با Cu
این مطالعه	۸۴/۹ در ۱۲۰ min	متیلن بلو	نور مرئی	سنتز سبز	ZnO آلاینش شده با Ce
این مطالعه	۸۸/۲ در ۱۲۰ min	رودامین بی	نور مرئی	سنتز سبز	ZnO آلاینش شده با Ce
این مطالعه	۹۴/۶ در ۱۸۰ min	متیلن بلو	نور مرئی	سنتز سبز	ZnO آلاینش شده با Ce
این مطالعه	۹۳/۹ در ۱۸۰ min	رودامین بی	نور مرئی	سنتز سبز	ZnO آلاینش شده با Ce

نتیجه‌گیری

آنالیز DRS آلاینش نمودن ZnO با Ce منجر به کاهش گاف انرژی شد. این پارامتر برای ZnCe₃ و ZnCe₀ به ترتیب ۳/۲ و ۲/۹۵ eV می‌باشد. کاهش گاف انرژی به ایجاد ترازهای میانی توسط سریم نسبت داده شد. البته برای نمونه غنی از Ce یعنی ZnCe₅، افزودن Ce منجر به افزایش گاف انرژی شد که این امر احتمالاً به دلیل تجمع Ce و کاهش انتقال بار رخ داده است. ارزیابی فتوکاتالیستی نشان داد که ZnCe₃ با تخریب ۹۴/۶٪ متیلن بلو و ۹۳/۹٪ رودامین بی در ۱۸۰ min، بهترین عملکرد را داشت. این کارایی بالا به گاف انرژی کمتر، سطح ویژه بالاتر، توزیع یکنواخت ذرات و جدایش بهینه الکترون-حفره نسبت داده می‌شود.

در این پژوهش، فتوکاتالیست‌های ZnO آلاینش شده با Ce با استفاده از روش سنتز سبز و عصاره نعنا فلفلی به صورت موفقیت‌آمیز سنتز شدند. آنالیزهای XRD، FESEM و جذب-واجذب گاز نیتروژن نشان دادند که آلاینش Ce تا ۳٪ وزنی، اندازه ذرات را کاهش داده، توزیع ذرات را یکنواخت‌تر کرده و سطح ویژه را تا ۳۷/۸ m²/gr افزایش داد، که به بهبود خواص ساختاری و نوری منجر شد. با این حال، افزایش Ce به ۵٪، تجمع ذرات، کاهش سطح ویژه و توزیع ناهمگن را به همراه داشت که به دلیل اشباع آلاینش و عدم ورود کامل Ce به شبکه ZnO بود. براساس

ارائه می‌دهد. بنابراین می‌توان گفت که $ZnCe_3$ فتوکاتالیستی نوید بخش جهت حذف آلاینده‌های رنگی می‌باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت دانشگاه بناب در اجرای این پژوهش صمیمانه قدردانی می‌نمایند.

سینتیک تخریب از مدل شبه مرتبه اول پیروی کرد و $ZnCe_3$ بالاترین ثابت سرعت را نشان داد. در مقایسه، $ZnCe_5$ با تخریب $1/75\%$ و $7/76\%$ عملکرد ضعیف‌تری داشت که با تغییرات ساختاری آن هم‌راستا است. به‌طور کلی، آلیش ZnO با مقدار بهینه Ce یعنی 3% وزنی و بهره‌گیری از روش سنتز سبز، کارایی فتوکاتالیستی ZnO را در حذف آلاینده‌های رنگی بهبود می‌بخشد و رویکردی سازگار با محیط‌زیست

مراجع

- [1]. Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275-290. doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001
- [2]. Rezaei, B., Khamforoush, M., & Rahmani, F. (2025). In situ visible/UV-light effective degradation of pure and mixed bentazon, diclofenac, and methyl-orange pollutants on BiOBr nanoplates UiO-66 nanoparticle-decorated, sonochemically. *Journal of Cleaner Production*, 145744. doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.145744
- [۳]. نجفی، س.، سلیمی، ف.، & کرمی، چ. (۱۳۹۷). حذف متیلن‌بلو از محلول آبی با استفاده از نانوجاذب آهن مغناطیس اصلاح‌شده با گوانیدین. *پژوهش نفت*، 28(1-97)، 139-149. doi.org/10.22078/pr.2017.2601.2214
- [4] Hassan, M. M., & Carr, C. M. (2018). A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*, 209, 201-219. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.043
- [5] Imran, M., Crowley, D. E., Khalid, A., Hussain, S., Mumtaz, M. W., & Arshad, M. (2015). Microbial biotechnology for decolorization of textile wastewaters. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 14(1), 73-92. doi.org/10.1007/s11157-014-9344-4
- [۶]. زندگی، ا.، اکبری سنه، ر.، & رحمانی چپانه، ف. (۱۴۰۱). تأثیر ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت بر خواص و عملکرد فتوکاتالیستی نیمه‌رسانای BiOI در تخریب نوری پساب رنگی. *پژوهش نفت*، 32(3-1401)، 48-65. doi.org/10.22078/pr.2022.4669.3099
- [7]. Moradi, A., Khamforoush, M., Rahmani, F., & Ajamein, H. (2023). Synthesis of 0D/1D electrospun titania nanofibers incorporating CuO nanoparticles for tetracycline photodegradation and modeling and optimization of the removal process. *Materials Science and Engineering: B*, 297, 116711. doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116711
- [8]. Samsami, S., Mohamadizani, M., Sarrafzadeh, M.-H., Rene, E. R., & Firoozbahr, M. (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*, 143, 138-163. doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034
- [۹]. شاه‌رضایی، ف.، شافعی، آ.، & منصوری، ا. (۱۳۹۴). مدل‌سازی فرآیندی و بررسی سینتیکی تصفیه پساب پالایشگاه نفت در یک راکتور فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات. *پژوهش نفت*، 25(83)، 56-67. doi.org/10.22078/pr.2015.533.
- [10]. Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., Huo, S., Cheng, P., Peng, P., Zhang, R., Wang, L., Liu, H., Liu, Y., & Ruan, R. (2020). Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production*, 268, 121725. doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725
- [11]. Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., & Juan, J. C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*, 88, 428-448. doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045
- [12]. Sajjadi, S. M., & Hossinzadeh, G. (2024). Textile dyes removing from the wastewater by green synthesized Cu-doped ZnO photocatalysts under the simulated sunlight illumination. *Ceramics International*, 50(19, Part B), 36271-36285. doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.011
- [13]. Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 536-551. doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020

- [14]. Yeoh, J.-Z., Pung, S.-Y., Vadivelu, V. M., & Ramakrishnan, S. (2024). Recent advances in the development of effective TiO₂-based photocatalysts immobilized on floating substrates: A mini review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 22, 101021. doi.org/10.1016/j.enmm.2024.101021.
- [15]. Abood, I., Gadalla, A. A., & Elokr, M. M. (2017). Structural, Optical and Magnetic properties of Ni-doped ZnO synthesized by Co-precipitation method. *Journal of Nanotechnology and Materials Science*, 4, 1-8. doi.org/10.15436/2377-1372.17.1374.
- [16]. Vallejo, W., Cantillo, A., Salazar, B., Diaz-Urbe, C., Ramos, W., Romero, E., & Hurtado, M. (2020). Comparative Study of ZnO Thin Films Doped with Transition Metals (Cu and Co) for Methylene Blue Photodegradation under Visible Irradiation. *Catalysts*, 10(5), 528. doi.org/10.3390/catal10050528.
- [17]. Kumar, M., Chauhan, M. S., Akhtar, M. S., & Umar, A. (2021). Effect of cerium ions in Ce-Doped ZnO nanostructures on their photocatalytic and picric acid chemical sensing. *Ceramics International*, 47(3), 3089-3098. doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.145.
- [18]. Sajjadi, S. M., Fardi Ilkhchy, A., & Aygani, A. (2025). Investigating the efficiency of the ultrasonic-assisted sol-gel synthesized Cu/ZnO photocatalysts in degradation of textile dyes. *Materials Chemistry and Physics*, 337, 130590. doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.130590.
- [19]. Mirzai, M., Akhlaghian, F., & Rahmani, F. (2020). Photodegradation of ciprofloxacin in water using photocatalyst of zinc oxide nanowires doped with copper and cerium oxides. *Water and Environment Journal*, 34(3), 420-431. doi.org/10.1111/wej.12477.
- [20]. Rezapour, M., & Talebian, N. (2011). Comparison of structural, optical properties and photocatalytic activity of ZnO with different morphologies: Effect of synthesis methods and reaction media. *Materials Chemistry and Physics*, 129(1), 249-255. doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.012.
- [۲۱]. اکبری سنه، ر.، رحمانی چیانه، ف.، & مرادی، م. (۱۴۰۴). ارزیابی روش های مختلف تثبیت نانوکامپوزیت TiO₂-WO₃ بر روی خاک کیزلگور جهت حذف فتوکاتالیستی علف کش کشاورزی. پژوهش نفت،-، doi.org/10.22078/pr.2025.5464.3433
- [22]. Sajjadi, S. M., Haghighi, M., & Rahmani, F. (2014). Sol-gel synthesis and catalytic performance of Ni-Co/Al₂O₃-MgO-ZrO₂ nanocatalyst with different ZrO₂-loadings used in CH₄/CO₂ reforming for hydrogen production. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 8(3), 304-324. doi.org/10.1504/IJOGCT.2014.065819.
- [23]. Pino-Sandoval, D., Villanueva-Rodríguez, M., Cantú-Cárdenas, M. E., & Hernández-Ramírez, A. (2020). Performance of Ag-Cu/TiO₂ photocatalyst prepared by sol-gel method on the inactivation of Escherichia coli and Salmonella typhimurium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104539. doi.org/10.1016/j.jece.2020.104539.
- [24]. Hosseinzadeh, G., Sajjadi, S. M., Mostafa, L., Yousefi, A., Vafaie, R. H., & Zinatloo-Ajabshir, S. (2023). Synthesis of novel direct Z-scheme heterojunction photocatalyst from WO₃ nanoplates and SrTiO₃ nanoparticles with abundant oxygen vacancies. *Surfaces and Interfaces*, 42, 103349. doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103349
- [25]. Wang, J., & Zhang, Z. (2020). Co-precipitation synthesis and photocatalytic properties of BiOCl microflowers. *Optik*, 204, 164149. doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.164149.
- [26]. Nguyen, T. H., Hoang, N. H., Van Tran, C., Nguyen, P. T. M., Dang, T.-D., Chung, W. J., Chang, S. W., Nguyen, D. D., Senthil Kumar, P., & La, D. D. (2022). Green synthesis of a photocatalyst Ag/TiO₂ nanocomposite using Cleistocalyx operculatus leaf extract for degradation of organic dyes. *Chemosphere*, 306, 135474. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135474.
- [27]. Sajjadi, S. M., & Hosseinzadeh, G. (2025). Utilization of Green Synthesized Calcium Doped TiO₂ Photocatalysts for the Solar-Light-Driven Degradation of Dyes in Aqueous Solution. *Journal of Nanostructures*, 15(2), 684-701. doi.org/10.22052/jns.2025.02.027.
- [28]. Ramesh, M., Anbuvarannan, M., & Viruthagiri, G. (2015). Green synthesis of ZnO nanoparticles using Solanum nigrum leaf extract and their antibacterial activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 864-870. doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.105.
- [29]. Mousa, S. A., Wissa, D. A., Hassan, H. H., Ebnalwaled, A. A., & Khairy, S. A. (2024). Enhanced photocatalytic activity of green synthesized zinc oxide nanoparticles using low-cost plant extracts. *Scientific Reports*, 14(1), 16713. doi.org/10.1038/s41598-024-66975-1.
- [30]. Akhbari, M., Hajiaghache, R., Ghafarzadegan, R., Hamed, S., & Yaghoobi, M. (2019). Process optimisation for green synthesis of zero-valent iron nanoparticles using Mentha piperita. *IET Nanobiotechnol*, 13(2), 160-169. doi.org/10.1049/iet-nbt.2018.5040.
- [31]. Firmansyah, R., Bakri, R., & Yulizar, Y. (2023). Enhancement of photocatalytic activity of ZnO by ZnMoO₄ compositing under visible light via hydrothermal green synthesis. *Inorganic Chemistry Communications*, 155, 110893. doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110893.

- [32]. de Lucas-Gil, E., Menéndez, J., Pascual, L., Fernández, J. F., & Rubio-Marcos, F. (2020). The Benefits of the ZnO/Clay Composite Formation as a Promising Antifungal Coating for Paint Applications. *Applied Sciences*, 10(4), 1322. doi.org/10.3390/app10041322.
- [33]. Sajjadi, S. M., Haghighi, M., & Eshghi, J. (2019). Synergic influence of potassium loading and plasma-treatment on anti-coke property of K-Promoted bimetallic NiCoNiAl₂O₄ nanocatalyst applied in O₂-Enhanced dry reforming of CH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(26), 13397-13414. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.260.
- [34]. Sajjadi, S. M., & Haghighi, M. (2019). Influence of tungsten loading on CO₂/O₂ reforming of methane over Co-W-promoted NiO-Al₂O₃ nanocatalyst designed by sol-gel-plasma. *International Journal of Energy Research*, 43(2), 853-873. doi.org/10.1002/er.4316.
- [35]. Mohtar, S. S., Aziz, F., Ismail, A. F., Sambudi, N. S., Abdullah, H., Rosli, A. N., & Ohtani, B. (2021). Impact of doping and additive applications on photocatalyst textural properties in removing organic pollutants: A Review. *Catalysts*, 11(10), 1160. doi.org/10.3390/catal11101160.
- [36]. Li, Y., Wang, W., Wang, F., Di, L., Yang, S., Zhu, S., Yao, Y., Ma, C., Dai, B., & Yu, F. (2019). Enhanced Photocatalytic Degradation of Organic Dyes via Defect-Rich TiO₂ Prepared by Dielectric Barrier Discharge Plasma. *Nanomaterials*, 9(5), 720. doi.org/10.3390/nano9050720
- [37]. poladzadeh, f., Kazemi Esfeh, H., & samiee, I. (2022). Experimental Study on COD and BOD Treatment of Petrochemical Wastewater Using Photocatalytic Degradation. *Journal of Petroleum Science and Technology*, 12(4), 42-52. doi.org/10.22078/jpst.2023.5108.1876
- [38]. Worku, A. K., Ayele, D. W., Habtu, N. G., Melas, G. A., Yemata, T. A., Mekonnen, N. Y., & Teshager, M. A. (2021). Structural and thermal properties of pure and chromium doped zinc oxide nanoparticles. *SN Applied Sciences*, 3(7), 699. doi.org/10.1007/s42452-021-04682-6
- [39]. Arunpandian, S., Vinoth, S., Pandikumar, A., Raja, A., & Arivarasan, A. (2021). Decoration of CeO₂ nanoparticles on hierarchically porous MnO₂ nanorods and enhancement of supercapacitor performance by redox additive electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, 861, 158456. doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158456
- [40]. Sajjadi, S. M., Etemadi, H., & Zaremanesh, M. (2024). Synthesis and evaluation of PVC-Cu/Al₂O₃ nanocomposite membranes for removing of natural organic matter from the wastewater. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 19(4), e3082. doi.org/10.1002/apj.3082
- [41]. Sajjadi, S. M., Haghighi, M., Fard, S. G., & Eshghi, J. (2022). Various calcium loading and plasma-treatment leading to controlled surface segregation of high coke-resistant Ca-promoted NiCo-NiAl₂O₄ nanocatalysts employed in CH₄/CO₂/O₂ reforming to H₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(59), 24708-24727. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.233
- [42]. Rahmani, F., & Haghighi, M. (2016). One-pot hydrothermal synthesis of ZSM-5-CeO₂ composite as a support for Cr-based nanocatalysts: influence of ceria loading and process conditions on CO₂-enhanced dehydrogenation of ethane [10.1039/C6RA15787D]. *RSC Advances*, 6(92), 89551-89563. doi.org/10.1039/C6RA15787D
- [43]. Delir Kheyrollahi Nezhad, P., Haghighi, M., & Rahmani, F. (2018). CO₂/O₂-enhanced ethane dehydrogenation over a sol-gel synthesized Ni/ZrO₂-MgO nanocatalyst: Effects of MgO, ZrO₂, and NiO on the catalytic performance. *Particulate Science and Technology*, 36(8), 1017-1028. doi.org/10.1080/02726351.2017.1340376
- [44]. Rahmani, F., & Haghighi, M. (2016). C₂H₆/CO₂ oxidative dehydrogenation (ODH) reaction on nanostructured CrAPSO-34 catalyst: One-pot hydrothermal vs. conventional hydrothermal/impregnation catalyst synthesis. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(9), 2555-2566. doi.org/10.1007/s11814-016-0125-3
- [45]. Sajjadi, S. M., & Etemadi, H. (2025). Effect of Ni/Al₂O₃ nanoparticles on the antifouling properties of polyvinyl chloride membranes in water treatment. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 22(10), 9157-9174. doi.org/10.1007/s13762-025-06451-z
- [46]. Daghrir, R., Drogui, P., & Robert, D. (2013). Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(10), 3581-3599. doi.org/10.1021/ie303468t
- [47]. Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, 107(7), 2891-2959. doi.org/10.1021/cr0500535
- [48]. Liu, G., Yu, J. C., Lu, G. Q., & Cheng, H.-M. (2011). Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts: motivations, advances and unique properties [10.1039/C1CC10665A]. *Chemical Communications*, 47(24), 6763-6783. doi.org/10.1039/C1CC10665A
- [49]. Nazim, V. S., El-Sayed, G. M., Amer, S. M., & Nadim, A. H. (2023). Optimization of metal dopant effect on ZnO nanoparticles for enhanced visible LED photocatalytic degradation of citalopram: comparative study and application to pharmaceutical cleaning validation. *Sustainable Environment Research*, 33(1), 39. doi.org/10.1186/s42834-023-00198-3
- [50]. Raju, P., Deivatamil, D., Martin Mark, J. A., & Jesuraj, J. P. (2022). Antibacterial and catalytic activity of Cu doped ZnO nanoparticles: structural, optical, and morphological study. *Journal of the Iranian Chemical Sociers*

- 19(3), 861-872. doi.org/10.1007/s13738-021-02352-3
- [51]. Arda, L., & Ozugurlu, E. (2025). The effects of Co/Ce co-doped ZnO thin films: an optical and defect study. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 36(15), 896. doi.org/10.1007/s10854-025-14890-0
- [52]. Flores-Carrasco, G., Rodríguez-Peña, M., Urbieto, A., Fernández, P., & Rabanal, M. E. (2021). ZnO Nanoparticles with Controllable Ce Content for Efficient Photocatalytic Degradation of MB Synthesized by the Polyol Method. *Catalysts*, 11(1), 71. doi.org/10.3390/catal11010071
- [53]. Selvam, N. C., Vijaya, J. J., & Kennedy, L. J. (2014). Effect of Ce doping on structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nano-structures. *J Nanosci Nanotechnol*, 14(3), 2317-2324. doi.org/10.1166/jnn.2014.8512
- [54]. Rezaei, M., & Habibi-Yangjeh, A. (2013). Simple and large scale refluxing method for preparation of Ce-doped ZnO nanostructures as highly efficient photocatalyst. *Applied Surface Science*, 265, 591-596. doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.053
- [55]. Senol, S. D., Yalcin, B., Ozugurlu, E., & Arda, L. (2020). Structure, microstructure, optical and photocatalytic properties of Mn-doped ZnO nanoparticles. *Materials Research Express*, 7(1), 015079. doi.org/10.1088/2053-1591/ab5eea
- [56]. Shenoy, S., Ahmed, S., Lo, I. M. C., Singh, S., & Sridharan, K. (2021). Rapid sonochemical synthesis of copper doped ZnO grafted on graphene as a multi-component hierarchically structured visible-light-driven photocatalyst. *Materials Research Bulletin*, 140, 111290. doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111290.
- [57]. Sajjadi, S. M. (2024). Evaluation of the various adsorption isotherm models for the photocatalytic removal of methylene blue from the wastewater by graphene oxide/TiO₂/SiO₂. *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, 11(1), 59-66. doi.org/10.22126/arww.2023.8980.1286
- [58]. Lee, K. H., Farheen, R., Arshad, Z., Ali, M., Hassan, H., Alshareef, M., A.Dahshan, & Khalid, U. (2024). Optimized Cu-doping in ZnO electro-spun nanofibers for enhanced photovoltaic performance in perovskite solar cells and photocatalytic dye degradation [10.1039/D4RA01544D]. *RSC Advances*, 14(22), 15391-15407. doi.org/10.1039/D4RA01544D
- [59]. Liu, L., Liu, Z., Yang, Y., Geng, M., Zou, Y., Shahzad, M. B., Dai, Y., & Qi, Y. (2018). Photocatalytic properties of Fe-doped ZnO electrospun nanofibers. *Ceramics International*, 44(16), 19998-20005. doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.268
- [60]. Zhang, D., & Zeng, F. (2012). Visible light-activated cadmium-doped ZnO nanostructured photocatalyst for the treatment of methylene blue dye. *Journal of Materials Science*, 47(5), 2155-2161. doi.org/10.1007/s10853-011-6016-4
- [61]. Isai, K. A., & Shrivastava, V. S. (2019). Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO and 2%Fe-ZnO semiconductor nanomaterials synthesized by sol-gel method: a comparative study. *SN Applied Sciences*, 1(10), 1247. doi.org/10.1007/s42452-019-1279-5
- [62]. Li, D., Huang, J.-F., Cao, L.-Y., Li, J.-Y., OuYang, H.-B., & Yao, C.-Y. (2014). Microwave hydrothermal synthesis of Sr²⁺ doped ZnO crystallites with enhanced photocatalytic properties. *Ceramics International*, 40(2), 2647-2653. doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.061
- [63]. Ahmad, M., Ahmed, E., Zafar, F., Khalid, N. R., Niaz, N. A., Hafeez, A., Ikram, M., Khan, M. A., & Hong, Z. (2015). Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanopowders synthesized by combustion method. *Journal of Rare Earths*, 33(3), 255-262. doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60412-9
- [64]. Pradeev raj, K., Sadaiyandi, K., Kennedy, A., Sagadevan, S., Chowdhury, Z. Z., Johan, M. R. B., Aziz, F. A., Rafique, R. F., Thamiz Selvi, R., & Rathina bala, R. (2018). Influence of Mg Doping on ZnO Nanoparticles for Enhanced Photocatalytic Evaluation and Antibacterial Analysis. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 229. doi.org/10.1186/s11671-018-2643-x
- [65]. Chamaraja, N. A., Khan, M. M., Hemalatha, H. N., Rajendraprasad, N., & Prasanna, D. S. (2024). Ca-doped ZnO nanoparticles for MB dye degradation and adsorptive removal of tinidazole. *Environ Monit Assess*, 196(8), 710. doi.org/10.1007/s10661-024-12843-4
- [66]. Ersöz, E., & Altintas Yildirim, O. (2022). Green synthesis and characterization of Ag-doped ZnO nanofibers for photodegradation of MB, RhB and MO dye molecules. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 59(5), 655-670. doi.org/10.1007/s43207-022-00202-3
- [67]. Ramzan, M., Obodo, R. M., Shahzad, M. I., Mukhtar, S., Ilyas, S. Z., & Mahmood, T. (2021). Green synthesis of Cu@TiO₂ via cedrus deodara leaf extract: A novel composite with high photocatalytic and antibacterial activity. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100137. doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100137.