



Investigating the Effect of the Complexing Agents Monoethanolamine and Oxalic Acid on the Properties and Photocatalytic Performance of Zinc Oxide in the Rapid Degradation of Methylene Blue Dye

Mohammad Tashakkori Masouleh^{ID}, Masood Hasheminasari^{ID} and Rouhollah Ashiri^{*ID}

School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

* Corresponding author, Email: ashiri@iut.ac.ir,

(Received: 9 June 2025; Revised: 15 August 2025; Accepted: 27 August 2025; Available online: 28 October 2025)

ABSTRACT

Introduction and Objectives: Zinc oxide (ZnO) is considered as a promising material due to its efficient light absorption and high performance in the degradation of organic pollutants. However, it faces limitations such as poor visible light absorption and rapid charge carrier recombination. To overcome these challenges, approaches such as doping and heterojunction formation have been investigated to enhance its photocatalytic performance. In this study, the effect of oxalic acid and monoethanolamine (MEA) as complexing agents on the photocatalytic properties of ZnO was examined.

Materials and Methods: In this study, zinc oxide was synthesized by the sol-gel method, and the effect of oxalic acid and monoethanolamine as two complexing agents on its photocatalytic properties was investigated.

Results: scanning electron microscope images showed that the ZnO-MEA sample exhibited a more uniform particle distribution and smoother surface compared to ZnO-Oxalic. Fourier transform infrared analysis revealed the presence of more surface functional groups in the ZnO-MEA sample, attributed to residual monoethanolamine. UV-Vis spectroscopy and Tauc plots indicated that ZnO-MEA had a lower band gap energy (3.08 eV) than ZnO-Oxalic (3.18 eV), which is attributed to larger particle size and fewer structural defects.

Conclusion: In this study, ZnO-MEA with a crystallite size of 42 nm (as opposed to 35 nm for ZnO-Oxalic) and uniform structure was synthesized. Its energy gap was lower than ZnO-Oxalic, resulting in better light absorption. Moreover, the lower Photoluminescence spectroscopy intensity in ZnO-MEA indicated less electron-hole recombination. These factors led ZnO-MEA, in the methylene blue degradation test, to exhibit better photocatalytic performance than ZnO-Oxalic, with a faster decrease in dye concentration and a steeper slope in the plot.

Keywords: Photocatalyst, Zinc oxide, Sol-gel, Oxalic acid, Monoethanolamine, Methylene blue.

How to Cite: Tashakkori Masouleh M, Hasheminasari M, Ashiri R. Investigating the effect of the complexing agents monoethanolamine and oxalic acid on the properties and photocatalytic performance of zinc oxide in the rapid degradation of methylene blue dye. J Adv Mater Eng. 2026;45(1):79–92. <https://doi.org/10.47176/jame.45.1.1134>

Copyright © 2026 Isfahan University of Technology, Published by IUT press.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.



بررسی اثر عوامل کمپلکس ساز مونواتانول آمین و اگزالیک اسید بر خواص و عملکرد فوتوکاتالیستی اکسید روی در تخریب سریع رنگ متیلن بلو

محمد تشکری ماسوله^{ID}، مسعود هاشمی نیاسری^{ID} و روح اله عشیری^{ID*}

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: ashiri@iust.ac.ir

(دریافت: ۱۴۰۴/۳/۱۹، بازنگری: ۱۴۰۴/۵/۲۴، پذیرش: ۱۴۰۴/۶/۵، انتشار: ۱۴۰۴/۸/۶)

چکیده

مقدمه و اهداف: اکسید روی (ZnO)، به دلیل جذب مناسب نور و کارایی بالا در تجزیه آلاینده‌های آلی، گزینه‌ای مطلوب به شمار می‌رود؛ هرچند محدودیت‌هایی مانند جذب کم نور مرئی و بازترکیب سریع بار دارد. راهکارهایی چون دوپ کردن، ایجاد پیوندهای ناهمگون برای بهبود عملکرد آن بررسی شده‌اند. در این پژوهش، تأثیر اسید اگزالیک و مونواتانول آمین به عنوان کمپلکس کننده بر خواص فوتوکاتالیستی ZnO بررسی شد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه اکسید روی، به روش سل-ژل سنتز شد و تأثیر اسید اگزالیک و مونواتانول، به عنوان دو عامل کمپلکس کننده بر خواص فوتوکاتالیستی آن مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دادند که نمونه ZnO-MEA دارای توزیع ذرات یکنواخت‌تر و سطح صاف‌تر نسبت به ZnO-Oxalic است. آنالیز تبدیل فوریه فروسرخ حضور گروه‌های عاملی سطحی بیشتری را در نمونه ZnO-MEA نشان داد که از باقی ماندن مونواتانول آمین ناشی می‌شود. طیف‌سنجی UV-Vis و نمودار تائوک نشان داد که ZnO-MEA دارای شکاف انرژی کمتری (۳/۰۸ eV) نسبت به ZnO-Oxalic (۳/۱۸ eV) است که ناشی از اندازه ذرات بزرگ‌تر و وجود نقص‌های ساختاری کمتر است.

نتیجه‌گیری: در این مطالعه، ZnO-MEA با اندازه کریستالیت ۴۲ نانومتر (در برابر ۳۵ نانومتر برای ZnO-Oxalic) و ساختاری یکنواخت‌تر سنتز شد. شکاف انرژی ZnO-MEA نسبت به ZnO-Oxalic کمتر بود و موجب جذب بهتر نور شد. همچنین شدت طیف سنجی فوتولومینسانس پایین‌تر در ZnO-MEA، نشان‌دهنده بازترکیب کمتر الکترون-حفره بود. این عوامل موجب شدند ZnO-MEA در آزمون تخریب متیلن بلو، با کاهش سریع‌تر غلظت رنگ و شیب بالاتر نمودار، عملکرد فوتوکاتالیستی بهتری نسبت به ZnO-Oxalic داشته باشد.

واژه‌های کلیدی: فوتوکاتالیست، اکسید روی، سل-ژل، اسید اگزالیک، مونواتانول آمین، متیلن بلو.



۱- مقدمه

شتاب گیری فرآیند صنعتی شدن و توسعه اقتصادی، منجر به افزایش بهره‌وری، گسترش شهرنشینی و بهبود کیفیت زندگی شده است. با این حال، تخلیه غیرکنترل شده آلاینده‌ها از منابع صنعتی، اثرات زیان‌باری بر زیست‌کره برجای گذاشته است (۱-۳). آلودگی آب‌ها با مواد شیمیایی جدید، کارایی روش‌های سنتی تصفیه را کاهش داده و خطرات زیادی برای انسان ایجاد کرده است؛ بنابراین توسعه روش‌ها و مواد نوین برای حذف مؤثر این آلاینده‌ها ضروری است (۴). تخریب فوتوکاتالیستی ترکیبات پایدار با استفاده از نیمه‌هادی‌ها، به این دلیل که این مواد قابلیت عملکرد در شرایط واکنشی گوناگون را دارا هستند، به عنوان یک رویکرد زیست‌محیطی و اقتصادی مطرح است (۵ و ۶). از جمله مزایای برجسته فرایندهای فوتوکاتالیستی، می‌توان به انجام واکنش در شرایط محیطی (۷)، استفاده از نور خورشید به عنوان منبع انرژی (۸) و امکان بازیابی و استفاده مجدد از ذرات فوتوکاتالیست (۹)، اشاره کرد. رادیکال‌های هیدروکسیل و سایر گونه‌های فعال اکسیژن، که در سطح ذرات اکسید فلزی تحت تابش تولید می‌شوند، اکسیدکننده‌هایی بسیار قوی و مؤثر هستند. این مواد در تجزیه آلاینده‌های آلی، حذف ترکیبات معدنی و نابودی میکروارگانیسم‌های موجود در آب، فاضلاب و هوا کاربرد دارند (۱۰). نیمه‌هادی‌های دوتایی نظیر TiO_2 ، ZnO ، Fe_2O_3 ، WO_3 ، CuO ، Bi_2O_3 و CdS به دلیل ساختار الکترونیکی مطلوب (۱۱)، ویژگی‌های مناسب جذب نور (۱۲)، کارایی انتقال بار (۱۳)، طول عمر بالای حالت برانگیخته (۱۴)، هزینه پایین (۱۵) و شکاف انرژی^۲ مناسب (۱۶)، در کنار سازوکارهای مؤثر فوتوکاتالیستی، به‌طور گسترده به عنوان فوتوکاتالیست^۳ مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در میان این ترکیبات، TiO_2 و ZnO به‌طور خاص به دلیل پایداری شیمیایی بالا، حساسیت زیاد به نور، عملکرد اقتصادی مناسب در فرایندهای فوتوکاتالیستی و همچنین غیرسمی بودن، از امیدبخش‌ترین گزینه‌ها به‌شمار می‌آیند. این دو نیمه‌هادی، به واسطه خواص فیزیکی و شیمیایی مشابه، معمولاً در حذف انواع مختلف آلاینده‌های زیست‌محیطی به کار می‌روند (۱۷).

عملکرد فوتوکاتالیستی TiO_2 ، به دلیل جذب محدود تنها چهار درصد از نور خورشید و نرخ بالای بازترکیب الکترون-حفره، به‌طور قابل‌توجهی کاهش می‌یابد (۱۸). ZnO توانایی چشمگیری در تبدیل آلاینده‌های آلی به ترکیبات با سمیت کمتر دارد و توانایی جذب نور بیشتری نسبت به TiO_2 دارد. این ویژگی‌های مطلوب، ZnO را به گزینه‌ای برتر برای تخریب ترکیبات آلی تحت تابش نور تبدیل کرده است (۱۹). با وجود تطبیق‌پذیری بالا، فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر ZnO با چالش‌هایی مواجه هستند، از جمله جذب ناکافی نور در ناحیه مرئی طیف خورشید (۲۰)، بازترکیب^۴ سریع حامل‌های بار (۲۱)، دشواری در بازیابی پودر ZnO از سوسپانسیون به وسیله فیلتراسیون مرسوم (۲۲)، تمایل به تجمع ذرات در طول واکنش‌های کاتالیزوری (۲۳) و حساسیت به خوردگی در برابر تابش فرابنفش (۲۴). به منظور رفع محدودیت‌های عملکردی فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر ZnO طی سال‌های اخیر راهبردهای مختلفی به‌طور گسترده بررسی شده‌اند، از جمله دوپ کردن^۵ (۲۵)، ایجاد پیوندهای ناهمگون^۶ (۲۶)، حساس سازی به رنگ^۷ (۲۷) و جفت‌سازی^۸ با سایر نیمه‌هادی‌ها (۲۸). با توجه به شرایط سنتز و روش آماده سازی، می‌توان مواد را به صورت پودر یا فیلم با مورفولوژی، بافت سطحی، اندازه ذرات و یا فازهای کریستالی مختلف تولید کرد. این ویژگی‌ها نقش مهمی در عملکرد فوتوکاتالیستی مواد نیمه‌رسانا ایفا می‌کنند؛ بنابراین انتخاب روش سنتز به در دسترس بودن زیرساخت، هزینه و ویژگی‌های کاتالیست که به کاربرد آن نیاز داریم بستگی خواهد داشت (۲۹). از آنجایی‌که مورفولوژی‌های مختلف ZnO خواص نشر الکترون، خواص نوری و الکترونی متفاوتی را نشان می‌دهد، تلاش‌های زیادی برای یافتن فرایند ساخت بهینه برای ZnO با خواص عالی انجام شده است (۳۰). انتخاب عامل کمپلکس‌کننده در فرآیند سنتز فوتوکاتالیست‌های ZnO به روش سل-ژل، نقش تعیین‌کننده‌ای در ویژگی‌های ساختاری و عملکرد فوتوکاتالیستی آن‌ها ایفا می‌کند. ترکیباتی مانند اسید اگزالیک^۹ و مونواتانول آمین^{۱۰}، به دلیل تأثیر مستقیم بر فرآیند تبلور و تغییر در شکاف انرژی، در افزایش

به ترتیب ۰/۰۴ و ۱ ثانیه انتخاب و آنالیز از زاویه ۲۰ تا ۸۰ درجه انجام شد. برای بررسی ریزساختار نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۲} مدل MIRA3 ساخت شرکت Tescan استفاده شد. پیش از تصویربرداری، نمونه‌ها برای بهبود رسانایی الکتریکی با یک لایه نازک طلا به روش کندوپاش^{۱۳} پوشش داده شدند. تصاویر در حالت خلأ بالا و با استفاده از دیتکتور InBeam ثبت شدند. همچنین برای اندازه گیری ذرات از نرم افزار ImageJ استفاده شد. به این صورت که اندازه ذرات تعیین و میانگین آن‌ها گزارش شد. طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ^{۱۴}، برای بررسی ساختار شیمیایی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Spectrum 100 ساخت شرکت PerkinElmer انجام شد. نمونه‌ها به صورت قرص KBr آماده شدند. طیف‌سنجی در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد. قله‌های جذب برای شناسایی گروه‌های عاملی و ترکیبات شیمیایی نمونه تحلیل شدند. برای بررسی خواص نوری و تخمین شکاف انرژی نمونه‌ها، از طیف‌سنجی بازتاب - نفوذی^{۱۵} استفاده شد. نمونه‌ها به صورت پودر آماده و قبل از آزمایش در آون خشک شدند. آزمایش با دستگاه Shimadzu 2550 انجام گرفت. داده‌ها در محدوده طول موج ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر ثبت شدند و از پودر BaSO_4 به عنوان نمونه مرجع استفاده شد. طیف‌های فتولومینسانس^{۱۵} نمونه‌های سنتز شده، توسط دستگاه Varian Carry Eclipse در طول موج تحریک ۳۲۰ نانومتر و در بازه طول موج ۶۰۰-۳۰۰ نانومتر ثبت شدند.

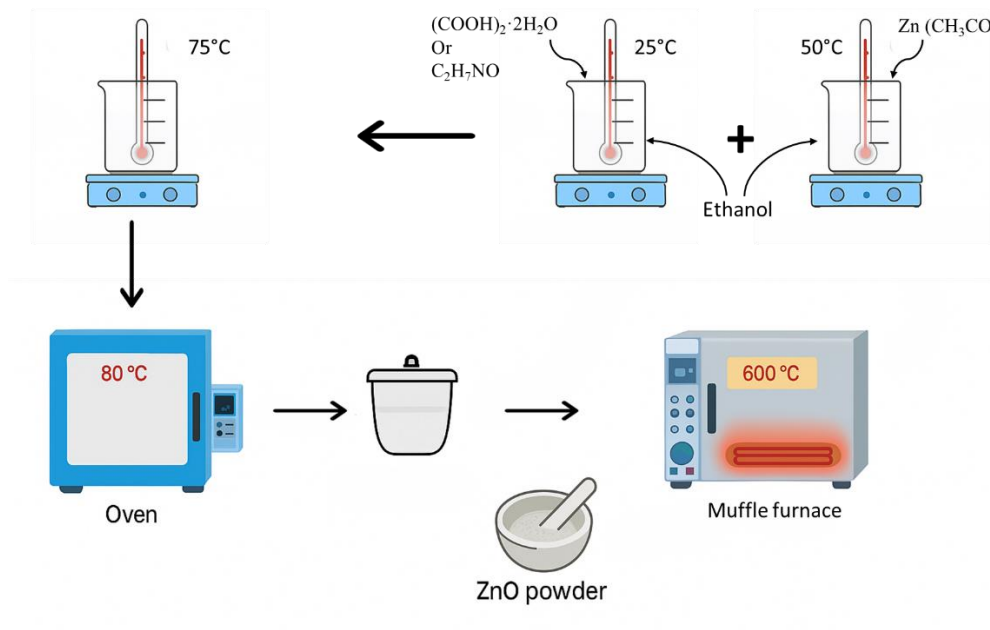
برای تعیین فعالیت فوتوکاتالیستی پودرهای به دست آمده، تخریب رنگ متیلن بلو^{۱۶} با استفاده از نور فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور، محلول رنگ MB (۱۰۰ میلی لیتر) با غلظت پنج میلی گرم بر لیتر، در حضور ۰/۱ گرم از هریک از پودرهای سنتز شده ZnO ، تحت تابش نور UV قرار گرفت. برای انجام آزمایش با نور فرابنفش، ابتدا محلول به مدت ۶۰ دقیقه در تاریکی هم زده شد تا به تعادل جذب/ واجذب برسد. سپس محلول تحت تابش دو لامپ Philips TL 8W BLB قرار گرفت که در فاصله ۱۵ سانتی متری از نمونه قرار داشتند و نور فرابنفش با طول موج ۳۶۰ نانومتر تا ۳۸۰ نانومتر ساطع می کردند.

کارایی فوتوکاتالیستی مؤثر هستند. درک این اثرات، امکان سنتز هدفمند فوتوکاتالیست‌های ZnO را متناسب با کاربردهای فوتوکاتالیستی مناسب می سازد. در این پژوهش اثر اگزالیک اسید و مونواتانول آمین، به عنوان دو عامل کمپلکس ساز، بر خواص فوتوکاتالیستی ZnO مورد بررسی قرار گرفته است.

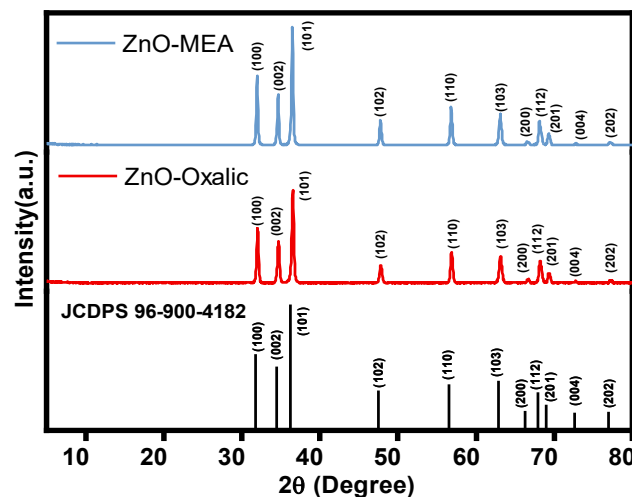
۲- مواد و روش تحقیق

استات روی دوآبه $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ، اگزالیک اسید دوآبه $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، مونواتانول آمین $(\text{C}_2\text{H}_7\text{NO})$ (MEA) و اتانول $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$ با خلوص ۹۹/۹ درصد از شرکت مرک تهیه شدند. تمام پیش ماده‌ها بدون خالص سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. برای سنتز ZnO مقدار مناسبی از استات روی دوآبه به ۵۰ میلی لیتر اتانول در ظرف شماره (۱) اضافه شد. سپس مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد. مقدار معینی از اسید اگزالیک به ۲۵ میلی لیتر اتانول در ظرف شماره (۲) اضافه و روی همزن مغناطیسی در دمای محیط برای حل شدن قرار گرفت. پس از آن، محتوای ظرف شماره (۲) به ظرف شماره (۱) اضافه شد تا محلولی سفید و غلیظ به دست آید. این محلول در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد تا به ماده‌ای ژل مانند تبدیل شود. ژل به دست آمده سپس در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد، به مدت یک شب در آون خشک شد. ژل خشک شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴۰ دقیقه کلسینه شد. سپس پودر حاصل با استفاده از هاون خرد شد (شکل ۱). فرآیند تولید ZnO با استفاده از MEA هم دقیقاً به همین روش انجام شد و نمونه‌ها به ترتیب ZnO-MEA و ZnO-Oxalic نام گذاری شدند.

تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس^{۱۱} (Bourestnik، DRON-8، روسیه) برای بررسی ساختار بلوری و فازهای نمونه‌های سنتز شده، استفاده شد. این آزمایش با استفاده از ولتاژ شتاب دهنده ۴۰ کیلوولت و تابش $\text{Cu K}\alpha$ با طول موج ۱/۵۴ آنکستروم انجام شد. اندازه گام و زمان در هر گام برای این آنالیز،



شکل ۱- طرحواره مراحل سنتز اکسید روی.



شکل ۲- الگوی XRD نمونه‌های ZnO-MEA و ZnO-oxalic.

پژوهش سنتز شده‌اند. این شکل به‌وضوح نشان می‌دهد که در نمونه ZnO-Oxalic، قله‌ها در زوایای 31.7° ، 34.37° ، 36.17° ، 47.45° ، 56.52° ، 62.77° ، 66.30° ، 67.17° ، 69.02° و 72.52° به‌ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (100) ، (002) ، (101) ، (102) ، (110) ، (103) ، (200) ، (112) ، (201) و (202) هستند که توسط کارت JCPDS به شماره ۹۶-۹۰۰-۴۱۸۲ ارائه شده است. این ویژگی‌ها در

نمونه‌ها در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه‌ای جمع‌آوری شدند و غلظت محلول‌های تخریب‌شده با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر BRAIC UV-2100 Double Beam UV-Vis، پس از دو دور سانتریفیوژ در ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه، تعیین شد.

۳- نتایج و بحث

شکل (۲)، الگوهای XRD پودرهایی را نشان می‌دهد که در این

جدول ۱- اندازه بلورکها، اندازه ذرات و شکاف انرژی نمونه‌ها

نمونه	اندازه ذره (nm)	اندازه کریستالیت (nm)	شکاف انرژی (eV)
ZnO-Oxalic	۱۰۲/۷۱	۳۵	۳/۱۸
ZnO-MEA	۱۱۷/۴۲	۴۲	۳/۰۸

ایجاد می‌شود.

شکل (۳)، طیف‌سنجی FTIR مربوط به نمونه‌ها را نشان می‌دهد. در نمونه ZnO-MEA، قله پهن در ناحیه 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل ($\text{OH}-$) است (۳۴) و حضور آن ناشی از آب جذب‌شده سطحی یا گروه‌های هیدروکسیل باقی‌مانده از سنتز است. شدت بیشتر این قله در نمونه ZnO-MEA در مقایسه با نمونه ZnO-Oxalic نشان‌دهنده افزایش محتوای گروه‌های قطبی سطحی در نتیجه حضور مونواتانول آمین است. قله‌های ضعیف در محدوده $2850\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ در نمونه ZnO-MEA، مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-H هستند (۳۵) و در این نمونه نسبت به نمونه ZnO-Oxalic وضوح بیشتری دارند که ناشی از باقی‌ماندن ترکیبات آلی مانند مونواتانول آمین است. قله در ناحیه 1600 cm^{-1} متناسب به ارتعاش خمشی گروه‌های $\text{OH}-$ است که در هر دو نمونه مشاهده شده است (۳۶). قله مشخصه Zn-O در ناحیه $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ تأییدکننده تشکیل موفق نانوذرات ZnO است و نشان‌دهنده ساختار بلوری منظم‌تر و خلوص بالای پودر سنتز شده است. بر اساس نتایج طیف FTIR، استفاده از مونواتانول آمین منجر به حضور گروه‌های عاملی بیشتر بر سطح نانوذرات، جذب بالاتر رطوبت و باقی‌ماندن مقداری ترکیبات آلی در نمونه ZnO-MEA شده است. در مقابل، نمونه ZnO-Oxalic گروه‌های عاملی کمتری را از خود نشان می‌دهد. این نتایج، نشان‌دهنده تأثیر نوع افزودنی بر خواص سطحی و شیمیایی نانوذرات ZnO می‌باشند.

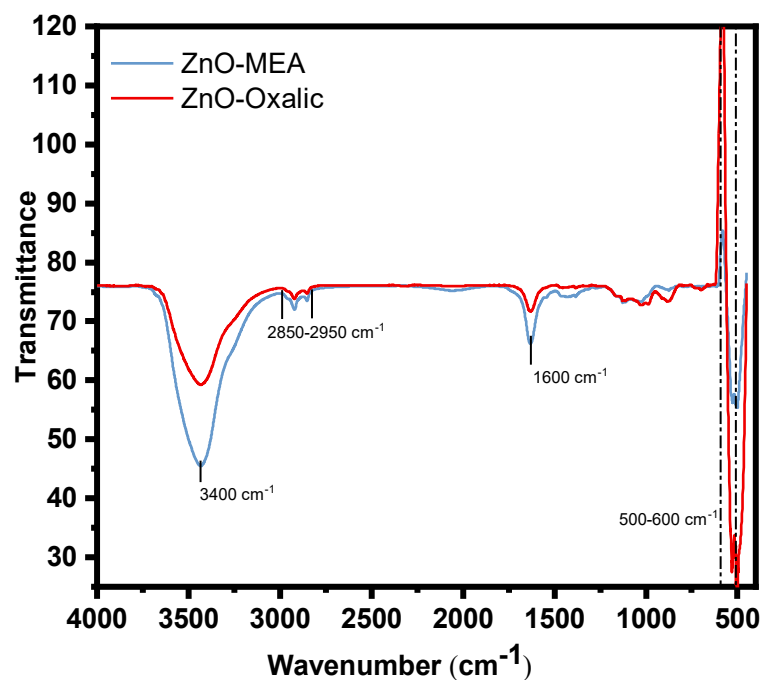
شکل (۴-الف)، تصویر SEM مربوط به نمونه ZnO-MEA را نشان می‌دهد. در این تصویر، ذرات شکل نسبتاً کروی، سطحی صاف‌تر و توزیعی یکنواخت‌تر دارند. همچنین، در این نمونه

نمونه ZnO-MEA نیز مشاهده می‌شوند که ثابت می‌کند پودرهای سنتز شده، به صورت تک‌فاز و مرتبیت هگزاگونال^{۱۸} تشکیل شده‌اند. نتیجه می‌شود که تغییر نوع افزودنی در سنتز اکسید روی، بر تشکیل محصولات جانبی و فازهای ناخواسته بی‌تأثیر است. با اعمال معادله شرر، اندازه و میانگین بلورک‌ها برای هر نمونه محاسبه شد. معادله شرر به صورت رابطه (۱) تعریف می‌شود (۳۱).

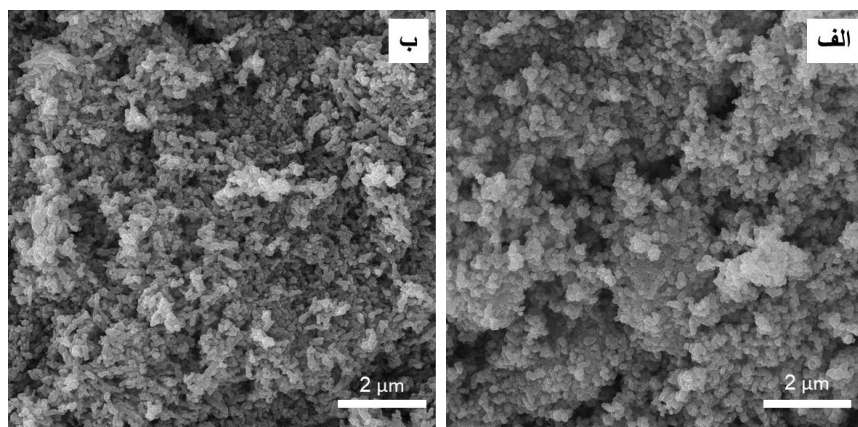
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

D نمایانگر اندازه بلورک، K نشان‌دهنده ثابت شبکه بلوری (که معمولاً برابر ۰/۹ در نظر گرفته می‌شود)، λ طول موج اشعه ایکس ($1/54\text{ \AA}$ آنگستروم برای Cu K α)، β عرض در نصف مقدار بیشینه قله^{۱۹} و θ زاویه برگ (نصف زاویه 2θ) است. نتایج این معادله، شامل اندازه بلورک برای هر نمونه، در جدول (۱) گزارش شده است.

بر اساس نتایج آزمون XRD، اندازه کریستالیت نمونه‌های ZnO-Oxalic و ZnO-MEA، به ترتیب برابر با ۳۵ و ۴۲ نانومتر به دست آمد. این نتایج نشان می‌دهد که استفاده از MEA، منجر به تشکیل بلورهایی با اندازه کریستالیت بزرگ‌تر شده است. این امر بیانگر نظم ساختاری بالاتر و کاهش نقص‌های بلوری است. این پدیده به توانایی MEA در کاهش سرعت هسته‌زایی (۳۲) و همچنین توانایی آن در تبدیل سل از حالت اسیدی به قلیایی (۳۳) جهت دستیابی به ZnO با کیفیت بالا و اندازه بلور بزرگ‌تر، نسبت داده می‌شود. ZnO-MEA با دارا بودن ساختار آمینی و الکلی، می‌تواند با یون‌های فلزی پیوندهای قوی‌تری برقرار کرده و کنترل بهتری بر رشد بلور اعمال کند. در نتیجه، اندازه کریستالیت بزرگ‌تری نسبت به نمونه سنتز شده با اگزالیک اسید



شکل ۳- طیف FTIR نمونه‌های ZnO-MEA و ZnO-oxalic.

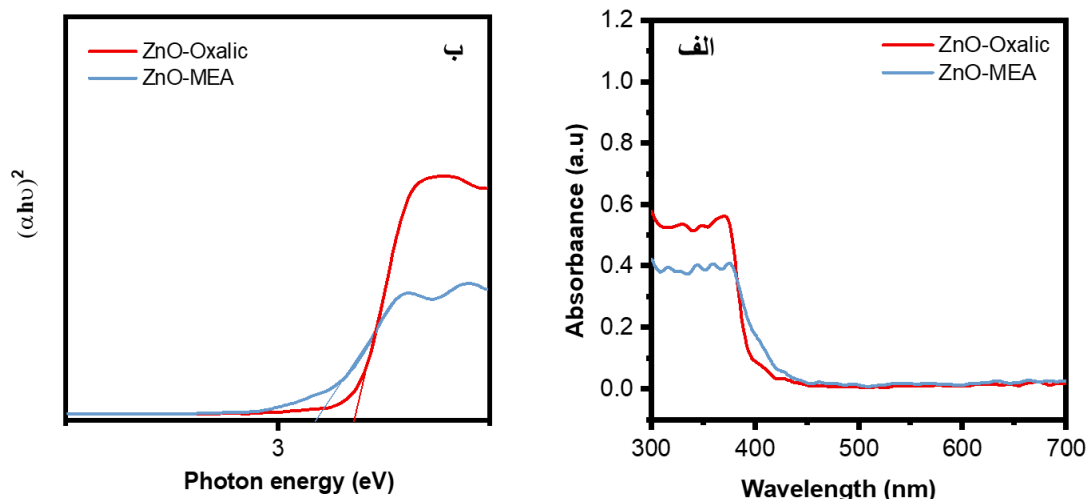


شکل ۴- تصاویر FE-SEM از (الف) ZnO-oxalic و (ب) ZnO-MEA.

با ساختاری متخلخل تر هستند. به نظر می‌رسد اسید اگزالیک، به دلیل تشکیل کمپلکس‌های قوی‌تر با یون‌های فلزی، موجب رشد جهت‌دار و درشت ذرات شده است. بر اساس تصاویر SEM و داده‌های عددی به دست آمده (جدول ۱)، می‌توان نتیجه گرفت که نوع عامل کمپلکس‌کننده تأثیر قابل توجهی بر مورفولوژی و رشد ساختار نانومواد ZnO دارد. استفاده از MEA در فرایند سنتز، به واسطه کنترل بهتر بر نرخ هسته‌زایی و رشد بلورها، منجر به

تراکم بالاتری از ذرات نانومتری با کلوخه‌شدگی کمتر مشاهده می‌شود. استفاده از MEA به عنوان عامل کمپلکس‌کننده، با ایجاد پیوندهای ضعیف‌تر با یون‌های روی، رشد کریستالی را به صورت یکنواخت‌تر کنترل کرده و از تشکیل ساختارهای بزرگ‌تر و نامنظم جلوگیری کرده است (۳۷).

در مقابل، شکل (۴-ب) مربوط به ZnO-Oxalic، نشان می‌دهد که ذرات بیشتر تجمع یافته و دارای مورفولوژی غیرکروی



شکل ۵- (الف) طیف جذب UV-Vis (ب) نمودار تائوک نمونه‌های ZnO-MEA و ZnO-oxalic.

در این معادله، α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی فوتون، A ثابت معادله و E_g شکاف انرژی را نشان می‌دهد. براساس این نمودار، مقدار گاف انرژی برای نمونه ZnO-Oxalic حدود 3.18 eV و برای ZnO-MEA حدود 3.08 eV به دست آمد. کاهش حدود 0.10 eV در نمونه ZnO-MEA می‌تواند ناشی از تغییرات در ساختار بلوری، اندازه ذرات، و یا حضور نقص‌های ساختاری ناشی از عامل کمپلکس‌کننده MEA باشد. این کاهش می‌تواند به ایجاد حالت‌های میانی در ساختار الکترونی (40)، افزایش نواقص سطحی (41) یا تغییر در اندازه و مورفولوژی (42) ذرات نسبت داده شود.

تغییرات مورفولوژی مستقیماً بر شکاف انرژی پودرهای سنتز شده تأثیر می‌گذارد، به‌طوری که تغییر اندازه ذرات و تغییر اندازه کریستالیت، می‌تواند شکاف نواری را افزایش یا کاهش دهد. نانوساختارهای ZnO به دلیل اثرات کوانتومی و تغییرات در چگالی حالت‌های الکترونیکی، رفتار نوری و الکترونیکی متفاوتی از خود نشان می‌دهند (43 و 44). همان‌طور که در جدول (۱) و تصاویر SEM دیده می‌شود، مورفولوژی، اندازه ذرات و اندازه کریستالیت تغییرات جزئی داشته است؛ بنابراین اندازه شکاف نواری در نمونه‌ها مقدار کمی تغییر کرده است.

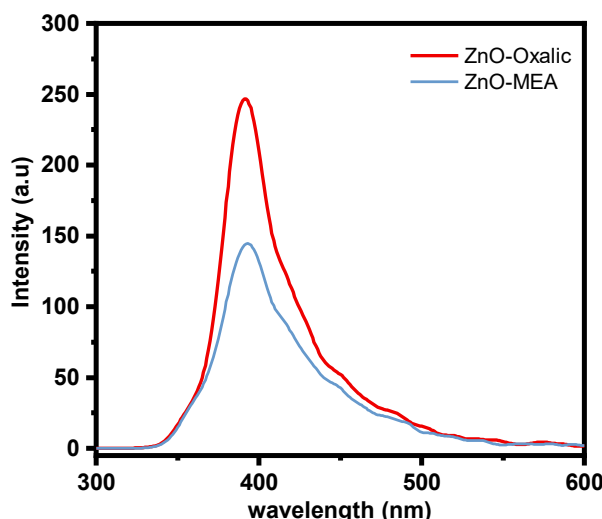
طیف فتولومینسانس نمونه‌های ZnO-MEA و ZnO-Oxalic

ایجاد ذرات با یکنواختی بالاتر و ساختار متراکم‌تر می‌شود؛ درحالی‌که اسید اگزالیک با تأثیر متفاوت بر مسیر رشد بلوری، ساختاری با ذرات درشت‌تر و توزیع غیر یکنواخت‌تر ایجاد می‌کند.

به‌منظور ارزیابی خواص نوری نانوذرات ZnO و بررسی تأثیر نوع عامل کمپلکس‌کننده بر رفتار نوری ساختار سنتز شده، طیف‌سنجی UV-Vis در محدوده طول موج 200 تا 800 نانومتر برای دو نمونه ZnO-MEA و ZnO-Oxalic انجام شد. همان‌طور که در شکل (۵-الف) دیده می‌شود، هر دو نمونه در ناحیه فرابنفش جذب قابل توجهی دارند. در نمونه ZnO-Oxalic، لبه جذب در طول موج کوتاه‌تری (370 nm) قرار دارد که نشان‌دهنده شکاف انرژی بزرگ‌تر است. درمقابل، نمونه ZnO-MEA جذب نوری را در طول موج بلندتری (385 nm) آغاز می‌کند که بیانگر کاهش شکاف انرژی و بروز پدیده انتقال قرمز^{۲۰} در این نمونه می‌باشد (38).

شکاف انرژی نمونه‌ها با استفاده از معادله کوپلکا-مانک^{۲۱} (رابطه ۲) و از طریق برون‌یابی خطی نمودار تائوک^{۲۲} که در آن مقادیر $(\alpha h\nu)^2$ در برابر $h\nu$ رسم می‌شود، محاسبه شد (39) و مقادیر آن در جدول (۱) گزارش شد.

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$



شکل ۶- طیف سنجی PL نمونه‌های ZnO-MEA و ZnO-oxalic

نشان‌دهنده کاهش تدریجی شدت قله جذب اصلی در طول موج حدود ۶۶۴ نانومتر با گذشت زمان تابش نور مرئی است. این کاهش نشان‌دهنده تجزیه تدریجی مولکول‌های رنگ توسط عملکرد فتوکاتالیستی نانوذرات ZnO است. مقایسه دو نمونه نشان می‌دهد که کاهش شدت قله در حضور ZnO-MEA سریع‌تر و مؤثرتر از ZnO-Oxalic اتفاق افتاده است که می‌تواند ناشی از سطح فعال بالاتر ساختار ZnO-MEA باشد.

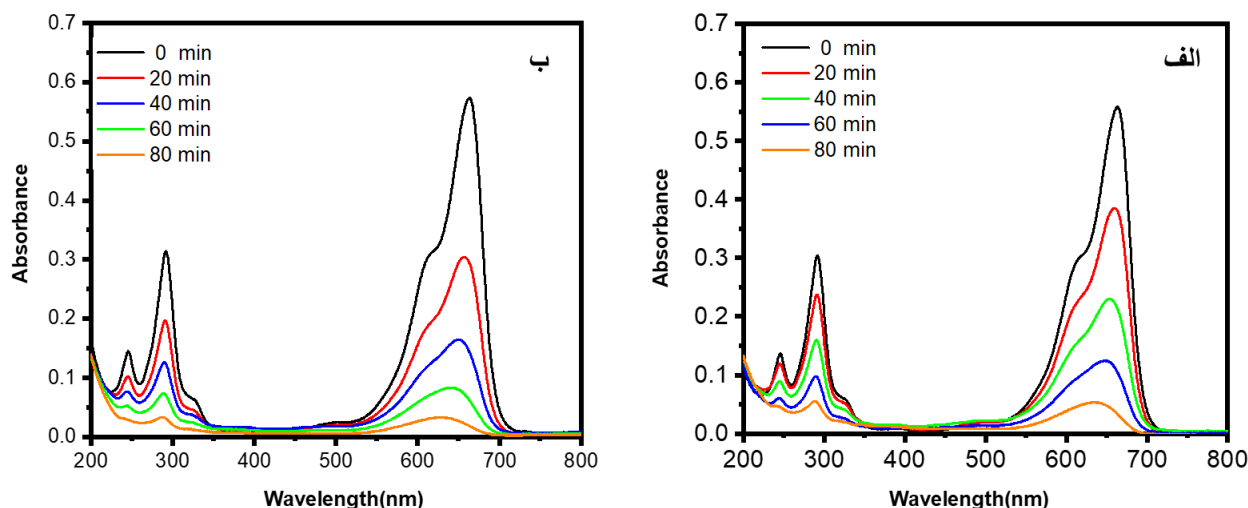
نمودار تغییرات C/C_0 بر حسب زمان تابش (شکل ۸-الف)، کاهش شدیدتر غلظت رنگ در حضور ZnO-MEA را نشان می‌دهد. در انتهای فرآیند (۸۰ دقیقه)، مقدار C/C_0 در حضور ZnO-MEA به حدود ۰/۰۵ رسیده، در حالی که در حضور ZnO-Oxalic حدود ۰/۱۰ است. این نتیجه بیانگر کارایی بالاتر ZnO-MEA در تخریب رنگ متیلن بلو تحت نور مرئی است. ثابت سرعت تخریب نوری رنگ MB را با استفاده از معادله اصلاح شده لانگمویر-هینشلوود^{۲۴} که بر اساس سینتیک شبه مرتبه اول واکنش است، طبق رابطه (۳) محاسبه شد (۴۸).

$$\ln\left(\frac{C_{eq}}{C_0}\right) = -kt \quad (3)$$

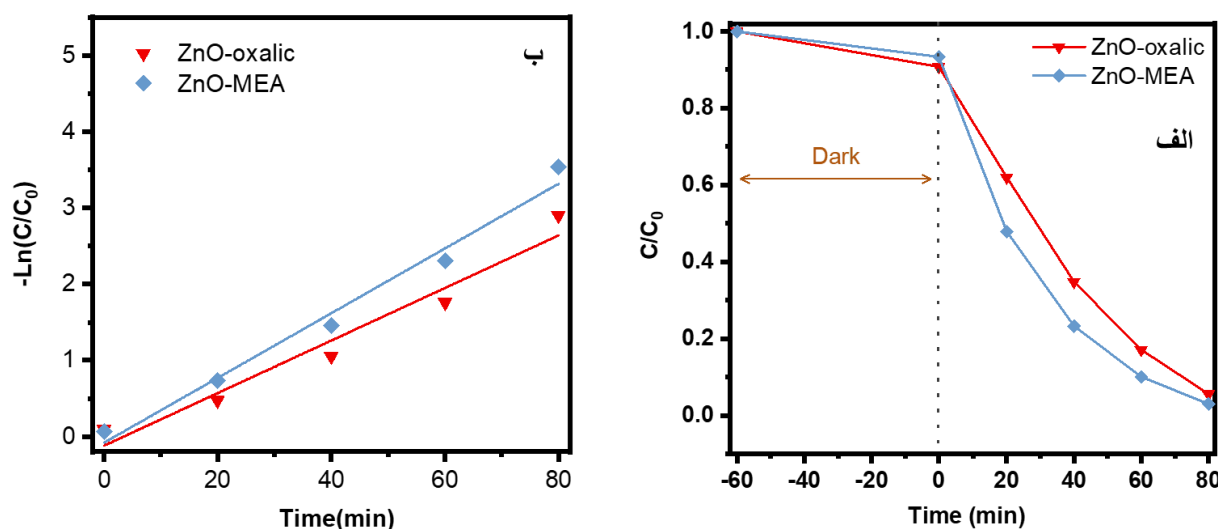
در این معادله، C و C_{eq} به ترتیب نشان‌دهنده غلظت نهایی و غلظت تعادلی رنگ MB هستند و k ثابت سرعت واکنش

نشان‌دهنده یک قله تابشی غالب در طول موج ۳۹۳ نانومتر است (شکل ۶). این قله در ناحیه نزدیک به لبه شکاف انرژی قرار دارد و عموماً به بازترکیب تابشی الکترون و حفره از لبه‌های باند رسانش و ظرفیت^{۲۳} نسبت داده می‌شود (۴۵ و ۴۶). قله به صورت پهن و گسترده ظاهر شده است؛ این ویژگی معمولاً به دلیل وجود نقص‌های ساختاری و سطحی در نانوساختار ZnO ایجاد می‌شود. این نقص‌ها می‌توانند شامل حفره‌های اکسیژن و بین‌نشینی‌های روی باشند (۴۷). از سوی دیگر، شدت بیشتر قله PL در نمونه ZnO-Oxalic نسبت به نمونه ZnO-MEA، بیانگر حضور تعداد بیشتری مراکز بازترکیب تابشی است که ناشی از اندازه کوچک‌تر کریستالیت و افزایش سطح ویژه مؤثر در آن است. افزایش نقص‌های سطحی، که در نمونه سنتز شده با اگزالیک اسید بیشتر مشاهده می‌شود، باعث تقویت بازترکیب تابشی می‌گردد.

به منظور ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی نانوساختارهای ZnO سنتز شده با دو عامل کمپلکس‌کننده متفاوت، تخریب نوری رنگ MB در حضور هرکدام از کاتالیست‌ها تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از طیف‌سنجی UV-Vis نمونه‌های رنگ، در بازه‌های زمانی مختلف (۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه)، در شکل (۷) نمایش داده شده‌اند. طیف جذب نمونه‌های رنگ در حضور ZnO-MEA و ZnO-Oxalic،



شکل ۷- طیف سنجی UV-vis رنگ MB در طول تخریب نوری در حضور فوتوکاتالیست های (الف) ZnO-oxalic (ب) ZnO-MEA.



شکل ۸- (الف) راندمان تخریب نوری نمونه ها (ب) سینتیک مرتبه اول رنگ MB در ۸۰ دقیقه تحت تابش نور UV.

بزرگتر از ZnO-Oxalic است؛ بنابراین، ثابت سرعت (k) تخریب رنگ در حضور ZnO-MEA بیشتر است (طبق جدول ۲) که بیانگر عملکرد فوتوکاتالیستی بهتر آن می باشد. خواص فوتوکاتالیستی مطالعه حاضر با تعدادی از کارهای مشابه مقایسه شده است و همان طور که در جدول (۲) نشان داده شده است، نمونه های سنتز شده در این مطالعه، فعالیت فوتوکاتالیستی قابل قبول و در مواردی بهتر از سایر مطالعات را نشان می دهند که سرعت تخریب بالاتری دارند.

می باشد. هر دو مدل سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم، برای تعیین مدل سینتیکی تخریب مورد بررسی قرار گرفتند. داده های تجربی برای هر دو مدل برازش داده شد و ضرایب همبستگی (R^2) مقایسه گردید. از آنجاکه مقدار R^2 برای مدل شبه مرتبه اول بالاتر بود، از این مدل به عنوان گزینه مناسب برای توصیف فرایند تخریب فوتوکاتالیستی انتخاب شد. بررسی مدل سینتیکی تخریب رنگ (شکل ۸-ب) براساس رابطه درجه اول^{۲۵} نیز تأیید می کند که شیب نمودار $\ln(C_0/C)$ برای ZnO-MEA

جدول ۲- ثوابت سرعت واکنش برای نمونه‌های ZnO-MEA و ZnO-oxalic

نام نمونه	ثابت سرعت K (1/min)	بازدهی فوتوکاتالیستی (%)	غلظت رنگ MB در محلول (ppm)	زمان تابش (min)	منبع نور	مقدار کاتالیست مصرفی (g/L)	روش سنتر	مرجع
ZnO-oxalic	۰/۰۳۴	۹۰	۵	۸۰	فرابنفش	۱	سل-ژل	مطالعه حاضر
ZnO-MEA	۰/۰۴۲	۹۵	۵	۸۰	فرابنفش	۱	سل-ژل	مطالعه حاضر
ZnO	۰/۰۷۴	۹۹	۲۰	۷۰	فرابنفش	۰/۲۵	سل-ژل	(۴۹)
ZnO	۰/۰۱۵	۸۶	۵	۹۰	مرئی	۱/۶	هم‌رسوبی	(۵۰)
ZnO	۰/۰۱۰	۹۲	۱۰	۱۸۰	فرابنفش	۱	سل-ژل	(۵۱)
ZnO	۰/۰۲۲	۹۲	۱۵	۱۲۰	فرابنفش	۱	بایوسنتر	(۵۲)
ZnO	۰/۰۱۲	۹۲	۲۵	۱۸۰	فرابنفش	۰/۲۵	سل-ژل	(۵۳)
ZnO	**	۵۸	۱۲	۱۲۰	فرابنفش	۲	سل-ژل	(۵۴)

و برای کاربردهای فوتوکاتالیستی مناسب‌تر هستند.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، تأثیر نوع عامل کمپلکس‌کننده بر ویژگی‌های ساختاری، نوری و عملکرد فوتوکاتالیستی نانوذرات ZnO شد. نتایج آزمون XRD نشان داد نمونه ZnO-MEA دارای اندازه کریستالیت بزرگ‌تری نسبت به ZnO-Oxalic است (۴۲ در برابر ۳۵ نانومتر). تصاویر SEM نیز نشان دادند که ZnO-MEA دارای ساختار یکنواخت‌تر و متخلخل‌تری است؛ درحالی‌که ZnO-Oxalic تجمع بیشتری دارد. طیف‌سنجی UV-Vis و نمودار تانوک نشان دادند که شکاف انرژی در ZnO-MEA حدود ۳/۰۸ eV و در ZnO-Oxalic حدود ۳/۱۸ eV است. کاهش شکاف انرژی در نمونه MEA منجر به جذب بهتر نور و کارایی بالاتر فوتوکاتالیستی شد. همچنین طیف PL نشان داد که شدت تابش در ZnO-MEA کمتر بوده و این یعنی بازترکیب الکترون - حفره در آن کاهش یافته است. در آزمون تخریب رنگ متیلن بلو، ZnO-MEA عملکرد فوتوکاتالیستی بهتری از خود نشان داد. این موضوع با کاهش سریع‌تر غلظت رنگ و شیب بالاتر نمودار تخریب تأیید شد. درمجموع، نانوذرات ZnO سنتز شده با MEA به دلیل ساختار بلوری منظم‌تر، شکاف انرژی کمتر، بازترکیب پایین‌تر و سطح فعال بیشتر، عملکرد بهتری نسبت به ZnO-Oxalic در تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها از خود نشان دادند.

تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق حمایت خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

سهم نویسندگان

محمد تشکری ماسوله: انجام پژوهش، جمع‌آوری داده‌ها، تحلیل و تفسیر داده‌ها، نوشتن مقاله. مسعود هاشمی نیاسری: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، اعتبارسنجی نتایج، راهنمایی پروژه، مدیریت منابع، مطالعه و اصلاح مقاله. روح اله عشیری: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، اعتبارسنجی نتایج، مدیریت منابع، راهنمایی پروژه، مطالعه و اصلاح مقاله.

واژه نامه

1. semiconductor
2. band gap
3. photocatalyst
4. recombination
5. doping
6. heterostructures
7. dye sensitization
8. coupling
9. oxalic acid
10. monoethanolamine (MEA)
11. X-ray diffraction (XRD)
12. scanning electron microscopy (SEM)
13. sputtering
14. Fourier transform infrared (FTIR)
15. diffuse reflectance spectroscopy (DRS)
16. photoluminescence (PL) spectroscopy
17. methylene blue (MB)
18. hexagonal wurtzite
19. full width at half maximum (FWHM)
20. red shift
21. Kubelka-Munk
22. Tauc plot
23. near band edge (NBE)
24. Langmuir Hinshelwood
25. Pseudo-first order

مراجع

1. Ameta R, Ameta SC. Photocatalysis: principles and applications. 1st ed. Boca Raton: CRC Press; 2016. <https://doi.org/10.1201/9781315372396>
2. Abdullah F, Bakar NA, Bakar MA. Current advancements on the fabrication, modification, and industrial application of zinc oxide as photocatalyst in the removal of organic and inorganic contaminants in aquatic systems. J Hazard Mater. 2022;424:127416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127416>
3. Javazm MT, Hasheminiasari M, Masoudpanah S, Nasrinpour H, Sarkar T, Aslibeiki B. Enhancement of cycling performance and rate capability of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material by doping Ca^{2+} and Sr^{2+} cations. J Energy Storage 2025;122:116735. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.5087129>
4. Hassanzadeh Tabrizi SA, Aminsharei F. Alumina Surface Coating with Zinc Oxide Nanostructures by Hydrothermal Method for Removal of Organic Pollutants from Water. J Adv Mater Eng. 2024;42(4): 33-44. <https://doi.org/10.47176/jame.42.4.1038>
5. Kumar SG, Kavitha R. Lanthanide ions doped ZnO based photocatalysts. Sep Purif Technol. 2021;274: 118853. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118853>
6. Pavel M, Anastasescu C, State R-N, Vasile A, Papa F, Balint I. Photocatalytic degradation of organic and inorganic pollutants to harmless end products: assessment of practical application potential for water and air cleaning. Catalysts 2023;13(2):380. <https://doi.org/10.3390/catal13020380>
7. Wang L, Yu J. Principles of photocatalysis. Interface science and technology. 35: Elsevier; 2023. p. 1-52. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-18786-5.00002-0>
8. Sun X, Jiang S, Huang H, Li H, Jia B, Ma T. Solar energy catalysis. Angew Chem. 2022;134(29): e202204880. <https://doi.org/10.1002/anie.202204880>
9. O'Brien CJ, Berry Y, Chen CB, Zhu M. Development of a General Procedure To Access Recoverable Solid-Supported Photocatalysts for Use in Organic Synthesis. J Org Chem. 2023;88(13):8709-13. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.3c00588>
10. Zaleska-Medynska A. Metal oxide-based photocatalysis: fundamentals and prospects for application: Elsevier; 2018. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-01872-7>
11. Takata T, Pan C, Domen K. Recent progress in oxynitride photocatalysts for visible-light-driven water splitting. Sci Technol Adv Mater. 2015;16(3): 033506. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/033506>
12. Xiong YT, Liu WX, Tian L, Qin PL, Chen XB, Ma L, et al. Broad light absorption and multichannel charge transfer mediated by topological surface state in $\text{CdS}/\text{ZnS}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ nanotubes for improved photocatalytic hydrogen production. Adv Funct Mater. 2024;34(46): 2407819. <https://doi.org/10.1002/adfm.202407819>
13. Bharathi P, Harish S, Archana J, Navaneethan M, Ponnusamy S, Muthamizhchelvan C, et al. Enhanced charge transfer and separation of hierarchical CuO/ZnO composites: The synergistic effect of photocatalysis for the mineralization of organic pollutant in water. Appl Surf Sci. 2019;484:88 91-4. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.131>
14. Kumar SG, Rao KK. Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications. RSC Adv. 2015;5(5):3306-51. <https://doi.org/10.1039/C4RA13299H>
15. Zhang B, Sun B, Liu F, Gao T, Zhou G. TiO_2 -based S-scheme photocatalysts for solar energy conversion and environmental remediation. Sci China Mater. 2024; 67(2):424-43. <https://doi.org/10.1007/s40843-023-2754-8>
16. Ferreira V, Santos P, Silva C, Azenha M. Latest developments on TiO_2 -based photocatalysis: a special focus on selectivity and hollowness for enhanced photonic efficiency. Appl Catal A 2021;623:118243. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118243>
17. Goktas S, Goktas A. A comparative study on recent

- progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review. *J Alloys Compd.* 2021;863:158734.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158734>
18. Azimi-Fouladi A, Hasanzadeh-Tabrizi SA. Investigation of Photocatalytic Properties of TiO₂ and TiO₂-4wt.%CdO Nanoparticles for Degradation of Methylene Blue. *J Adv Mater Eng.* 2022;41(2):37-50.
<https://doi.org/10.47176/jame.41.2.24451>
 19. Alam U, Khan A, Ali D, Bahnemann D, Muneer M. Comparative photocatalytic activity of sol-gel derived rare earth metal (La, Nd, Sm and Dy)-doped ZnO photocatalysts for degradation of dyes. *RSC Adv.* 2018;8(31):17582-94.
<https://doi.org/10.1039/C8RA01638K>
 20. Kanwal F, Javed T, Hussain F, Wasim M, Batool M. Enhanced dye photodegradation through ZnO and ZnO-based photocatalysts doped with selective transition metals: a review. *Environ Technol Rev.* 2024;13(1):754-93.
<https://doi.org/10.1080/21622515.2024.2426725>
 21. Kegel J, Povey IM, Pemble ME. ZnO nanorod-arrays as photo-(electro) chemical materials: Strategies designed to overcome the material's natural limitations. *J Electrochem Soc.* 2017;165(4):H3034.
<https://doi.org/10.1149/2.0051804jes>
 22. Li Y, Sánchez-Montes I, Yang L, El-Din MG, Zhang X. A novel approach for immobilizing Ag/ZnO nanorods on a glass substrate: Application in solar light-driven degradation of micropollutants in water. *Water Res.* 2025;268:122736.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122736>
 23. Kadir A, Qomariyah L, Ogi T, Atmajaya H, Putra NR, Sunarno SDAM, et al. Cost-effective and rapid synthesis of ZnO photocatalyst with the high performance of dye photodegradation as application in minimizing chemical risks used in industry. *J Solgel Sci Technol.* 2023;107(3):711-24. <https://doi.org/10.1007/s10971-023-06147-1>
 24. Kegel J, Povey IM, Pemble ME. Tailoring Zinc Oxide Nanorod-Arrays for Photo-(electro) Chemical Applications. *ECS Trans.* 2017;77(4):43.
<https://doi.org/10.1149/07704.0043ecst>
 25. Paganini MC, Giorgini A, Gonçalves NP, Gionco C, Prevot AB, Calza P. New insight into zinc oxide doped with iron and its exploitation to pollutants abatement. *Catal Today* 2019;328:230-4.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.054>
 26. Puri N, Gupta A. Water remediation using titanium and zinc oxide nanomaterials through disinfection and photo catalysis process: A review. *Environ Res.* 2023;227:115786.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115786>
 27. Majumder A, Gupta AK. Enhanced photocatalytic degradation of 17 β -estradiol by polythiophene modified Al-doped ZnO: optimization of synthesis parameters using multivariate optimization techniques. *J Environ Chem Eng.* 2020;8(6):104463.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104463>
 28. Al-Zahrani SA, Khedr AM, Alturki AM, El-Yazeed WSA. Integration of 2D graphene oxide/zinc oxide nanohybrid for enhancement adsorption and photodegradation of organic pollutants. *J Mol Liq.* 2024;395:123956.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.123956>
 29. Medina-Ramírez I, Hernández-Ramírez A, Maya-Trevino ML. Synthesis methods for photocatalytic materials. In: Hernández-Ramírez A, Medina-Ramírez I, editors. *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications.* Cham: Springer; 2015. p. 69-102.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-10999-2>
 30. Rezapour M, Talebian N. Comparison of structural, optical properties and photocatalytic activity of ZnO with different morphologies: Effect of synthesis methods and reaction media. *Mater Chem Phys.* 2011;129(1-2):249-55.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.012>
 31. Patterson A. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys Rev.* 1939;56(10):978.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
 32. Šarić A, Despotović I, Štefanić G, Dražić G. The influence of ethanolamines on the solvothermal synthesis of zinc oxide: A combined experimental and theoretical study. *ChemistrySelect* 2017;2(31):10038-49. <https://doi.org/10.1002/slct.201701692>
 33. Sagar P, Shishodia P, Mehra R. Influence of pH value on the quality of sol-gel derived ZnO films. *Appl Surf Sci.* 2007;253(12):5419-24.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.026>
 34. Xu Y, Liu P, Zhang Y. Mid-infrared spectroscopy of hemispherical water droplets. *Spectrochim Acta - A: Mol Biomol Spectrosc.* 2022;264:120256.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120256>
 35. Varrica D, Tamburo E, Vultaggio M, Di Carlo I. ATR-FTIR spectral analysis and soluble components of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter over the urban area of palermo (Italy) during normal days and saharan events. *Int J Environ Res Public Health* 2019;16(14):2507.
<https://doi.org/10.3390/ijerph16142507>
 36. Campanale C, Savino I, Massarelli C, Uricchio VF. Fourier transform infrared spectroscopy to assess the degree of alteration of artificially aged and environmentally weathered microplastics. *Polymers* 2023;15(4):911.
<https://doi.org/10.3390/polym15040911>
 37. Gültekin D, Akbulut H. Raman studies of ZnO products synthesized by solution based methods. *Acta Phys Pol A* 2016;129(4):803-5.
<http://doi.org/10.12693/APhysPolA.129.803>
 38. Karupphasamy P, Nisha NRN, Pugazhendhi A, Kandasamy S, Pitchaimuthu S. An investigation of transition metal doped TiO₂ photocatalysts for the

- enhanced photocatalytic decoloration of methylene blue dye under visible light irradiation. *J Environ Chem Eng.* 2021;9(4):105254.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105254>
39. Ahmad I. Comparative study of metal (Al, Mg, Ni, Cu and Ag) doped ZnO/g-C₃N₄ composites: efficient photocatalysts for the degradation of organic pollutants. *Sep Purif Technol.* 2020;251:117372.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117372>
 40. Mondal P. Effect of Oxygen vacancy induced defect on the optical emission and excitonic lifetime of intrinsic ZnO. *Opt Mater.* 2019;98:109476.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109476>
 41. Banerjee D, Banerjee P, Kar AK. Insights into the impact of photophysical processes and defect state evolution on the emission properties of surface-modified ZnO nanoplates for application in photocatalysis and hybrid LEDs. *Phys Chem Chem Phys.* 2022;24(4):2424-40.
<https://doi.org/10.1039/D1CP05110E>
 42. Arakha M, Roy J, Nayak PS, Mallick B, Jha S. Zinc oxide nanoparticle energy band gap reduction triggers the oxidative stress resulting into autophagy-mediated apoptotic cell death. *Free Radic Biol Med.* 2017; 110:42-53.
<https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2017.05.015>
 43. Marotti R, Giorgi P, Machado G, Dalchiale E. Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures. *Sol Energy Mater.* 2006;90(15):2356-61.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.03.008>
 44. Lee KM, Lai CW, Ngai KS, Juan JC. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. *Water Res.* 2016;88:428-48.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>
 45. Dien ND, Ha PTT, Vu XH, Trang TT, Giang TDT, Dung NT. Developing efficient CuO nanoplate/ZnO nanoparticle hybrid photocatalysts for methylene blue degradation under visible light. *RSC Adv.* 2023;13(35):24505-18.
<https://doi.org/10.1039/D3RA03791F>
 46. Kumar V, Swart H, Ntwaeaborwa O, Kroon R, Terblans J, Shaat S, et al. Origin of the red emission in zinc oxide nanophosphors. *Mater Lett.* 2013;101:57-60. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.03.073>
 47. Antony A, Poornesh P, Kityk I, Ozga K, Jedryka J, Myronchuk G, et al. Defect engineering, microstructural examination and improvement of ultrafast third harmonic generation in GaZnO nanostructures: a study of e-beam irradiation. *Phys Chem Chem Phys.* 2020;22(7):4252-65.
<https://doi.org/10.1039/C9CP06323D>
 48. Mahdavi R, Ashraf Talesh SS. The crystal structures, morphological, kinetics and photocatalytic activity studies of Al/Ca co-doped ZnO nanoparticles via the sol-gel process. *Int J Environ Anal Chem.* 2022; 102(18):6684-98.
<https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1817419>
 49. Yang C, Li Q, Tang L, Bai A, Song H, Yu Y. Monodispersed colloidal zinc oxide nanospheres with various size scales: synthesis, formation mechanism, and enhanced photocatalytic activity. *J Mater Sci.* 2016;51(11):5445-59.
<https://doi.org/10.1007/s10853-016-9848-0>
 50. Wang Y, Zhang X, Hou C. Facile synthesis of Al-doping 1D ZnO nanoneedles by co-precipitation method for efficient removal of methylene blue. *Nano-Struct Nano-Objects* 2018;16:250-7.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.07.001>
 51. Isai KA, Shrivastava VS. Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO and 2% Fe-ZnO semiconductor nanomaterials synthesized by sol-gel method: a comparative study. *SN Appl Sci.* 2019;1:1-11. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1279-5>
 52. Soto-Robles C, Nava O, Cornejo L, Lugo-Medina E, Vilchis-Nestor A, Castro-Beltrán A, et al. Biosynthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles using extracts of *Justicia spicigera* for the degradation of methylene blue. *J Mol Struct.* 2021;1225:129101.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129101>
 53. Balcha A, Yadav OP, Dey T. Photocatalytic degradation of methylene blue dye by zinc oxide nanoparticles obtained from precipitation and sol-gel methods. *Environ Sci Pollut Res.* 2016;23(24):25485-93. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7750-6>
 54. Khan H, Habib M, Khan A, Boffito DC. A modified sol-gel synthesis to yield a stable Fe³⁺/ZnO photocatalyst: Degradation of water pollutants and mechanistic insights under UV and visible light. *J Environ Chem Eng.* 2020;8(5):104282.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104282>