

Production of SnO₂/ZnO composite hollow nanofibers by electrospinning and Investigation of their structural and photocatalytic properties

Abdolmohammad Ghalambor Dezfuli^{*1,2}, Mahnaz Hafizi Makan¹, Zahra Seidalilir^{1,2}

¹Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

²Center for Research on Laser and Plasma, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Received: 29.09.2018 Final revised: 06.09.2020 Accepted: 21.09.2020

Doi link: [10.22055/JRMBS.2020.15938](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2020.15938)

Abstract

In this paper, synthesis of SnO₂/ZnO composite hollow nanofibers using simple electrospinning method is reported. To improve the functional properties of composite hollow nanofibers, a different amount of ZnO precursor is added to the SnO₂ precursor used in the solution. The structural and optical properties of produced nanofibers are studied using Scanning Electron Microscope (SEM), X-Ray (XRD) Diffraction, Ultraviolet-Visible Spectrophotometer (UV-Vis) and Fourier Transformed Infrared Spectrophotometer (FTIR). The XRD results show changes in the relative intensity of ZnO and SnO₂ peaks with the increase or decrease amount of composite components. The FT-IR spectrum indicates a decrease in the relative band intensity of SnO₂ with increasing ZnO in the composite. The UV-Vis spectra also show the flattening of the peaks by adding ZnO. Finally in the studying of photocatalytic properties with different ratios, the ratio of $\frac{ZnO}{SnO_2} = \frac{1}{2}$ shows the highest color decomposition, of the order of 62%, in 2 hours under UV irradiation.

Keywords: Hollow nanofibers , Electrospinning , SnO₂/ZnO, Composite , Photocatalyst

* Corresponding Author: a.ghalambor@scu.ac.ir



ساخت نانوالیاف توخالی کامپوزیتی SnO_2/ZnO به روش الکتروریسی

و بررسی خواص ساختاری و فوتوکاتالیستی آنها

عبدالمحمد قلمبر دزفولی^{1*}، مهناز حفیظی مکان¹، زهرا صیدالی لیر²¹گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران²مرکز تحقیقات لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

دریافت: 1397/07/07 ویرایش نهایی: 1399/06/16 پذیرش: 1399/06/31

Doi link: [10.22055/JRMBS.2020.15938](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2020.15938)

چکیده

در این مقاله تولید کامپوزیت نانوالیاف توخالی SnO_2/ZnO با استفاده از روش ساده الکتروریسی گزارش می‌شود. جهت بررسی میزان بهبود خواص کاربردی و همچنین نحوه تشکیل نانوالیاف توخالی کامپوزیتی، میزان‌های متفاوتی از پیش‌ماده ZnO به صورت نسبتی از SnO_2 مورد مطالعه قرار گرفتند. در این کار، خواص ساختاری و نوری نانوالیاف توخالی تولید شده از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis) و طیف‌سنج تبدیل فوریه (FT-IR) مورد بررسی قرار می‌گیرد. نتایج حاصل از XRD نشان‌دهنده تغییرات شدت قله‌های مربوط به ZnO و SnO_2 با افزایش و یا کاهش نسبت موجود در کامپوزیت است. طیف حاصل از FT-IR نیز نشان‌دهنده کاهش شدت نسبی نوار مربوط به SnO_2 با افزایش میزان نسبی ZnO در کامپوزیت است. علاوه بر این طیف‌های مرئی-فرابنفش، پهن‌شدگی قله را با اضافه نمودن ZnO نشان می‌دهد. در نهایت در بررسی خواص فوتوکاتالیستی برای نسبت‌های مختلف، نسبت $\frac{\text{ZnO}}{\text{SnO}_2} = \frac{1}{2}$ بیشترین تجزیه رنگ در 2 ساعت تحت تابش پرتو فرابنفش به میزان 62٪ را نشان می‌دهد.

کلیدواژگان: نانوالیاف توخالی، الکتروریسی، SnO_2/ZnO ، فوتوکاتالیست، کامپوزیت

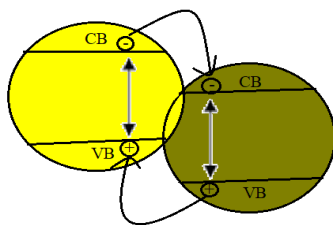
مقدمه

بود. در این میان، مقدار زیادی از رنگ‌های مصرفی می‌تواند وارد فاضلاب شود که علاوه بر تغییر رنگ آب به دلیل سمی بودن و سرطان‌زایی برخی ترکیبات، قابل استفاده مجدد یا رهاسازی در محیط زیست نیستند. از این رو تبدیل این مواد شیمیایی پیچیده و خطرناک به ترکیبات غیرسمی با شیوه‌های مفید و مقرون به صرفه، امری ضروری و چالشی بزرگ پیش روی جامعه علمی است [1,2]. تاکنون روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای تصفیه این نوع فاضلاب‌ها به‌کار رفته است که از جمله آنها می‌توان به جذب

پیشرفت صنایع و افزایش شهرنشینی منجر به افزایش مصرف منابع آبی و افزایش آلودگی‌های منابع آب شده است به طوری که استفاده از آب سالم را در فعالیت‌های روزانه تحت تأثیر قرار داده است. در صنایع مختلف مانند نساجی، صنایع چرم و رنگریزی، رنگ‌های متفاوتی استفاده می‌شود. این رنگ‌ها ساختار شیمیایی پیچیده‌ای داشته و در طبیعت پایدار هستند از این رو به صورت طبیعی به آسانی قابل تجزیه و تخریب نخواهد

*نویسنده مسئول: a.ghalambor@scu.ac.ir

الکترون‌ها و حفره‌ها زیاد بوده و این پدیده سبب محدودیت بسیار زیاد خواص مرتبط با این حامل‌ها از جمله بازده فوتوکاتالیستی مواد نیم‌رسانا، به‌طور مثال، در تخریب آلاینده‌های زیست‌محیطی می‌شود. در این راستا استفاده از کامپوزیت‌های نیم‌رسانا (حداقل دو نیم‌رسانا)، می‌تواند باعث افزایش جدایی بار و در نتیجه کاهش بازترکیب و افزایش دامنه انرژی فوتون‌های تحریک‌کننده و هم‌زمان اصلاح ویژگی‌های فیزیکی و اپتیکی نیم‌رساناها گردد [6,7].



شکل 1. طرح‌واره‌ای از جدایی بار در نانوکامپوزیت‌ها.

یکی از ساختارهای مورد توجه در این زمینه نانوالیاف می‌باشند. نانوالیاف با داشتن ویژگی‌های منحصر به فردی مانند نسبت طول به قطر زیاد، نسبت سطح به حجم بالا، و خواص فیزیکی و شیمیایی خاص و غیره مورد توجه محققین زیادی در گروه‌های پژوهشی مختلف قرار گرفته‌اند. امروزه نانوالیاف دارای کاربردهای فراوان در زمینه‌های مختلف از جمله حسگری، فوتوکاتالیست، فیلتراسیون، دارو و غیره هستند. حال اگر این الیاف به‌صورت الیاف توخالی ساخته شوند، سطح ویژه بالاتری (حدود دو برابر) در مقایسه با نانوالیاف توپر خواهند داشت که این امر می‌تواند تأثیر به‌سزایی در بهبود و سرعت عملکردی به‌خصوص کاربردهای وابسته به ویژگی‌های سطح نظیر خواص فوتوکاتالیستی و حسگری داشته باشد [8,9]. به‌طور کلی نانوالیاف توخالی، الیافی لوله‌ای شکل

توسط کربن فعال، انعقاد، اکسیداسیون شیمیایی، اسمز معکوس و فیلتراسیون اشاره نمود. تقریباً همه روش‌های اکسیداسیون پیشرفته بر اساس تولید استفاده از گونه‌های فعال نظیر رادیکال هیدروکسیل (OH^*)، طیف وسیعی از آلاینده‌ها را به‌سرعت و به‌طور غیرانتخابی اکسید می‌کنند [3-5]. روش‌های مختلفی نظیر فنتون، ازن‌زنی، UV الکتروشیمیایی و همچنین فوتوکاتالیستی برای تولید رادیکال هیدروکسیل وجود دارد. نیم‌رساناهای مختلفی در کاربردهای فوتوکاتالیستی برای تبدیل شیمیایی مواد استفاده می‌شوند. فوتوکاتالیست‌های نیم‌رسانا ترکیباتی هستند که در اثر تابش نور، واکنش‌های شیمیایی در سطح آنها تسریع می‌گردد. این مواد دارای یک نوار ظرفیت (VB) پر و یک نوار رسانش (CB) خالی هستند که فاصله بین این دو نوار را گاف نواری می‌گویند. مواد نیم‌رسانا معمولاً تابش‌های فرابنفش را جذب می‌کنند. زمانی که انرژی فوتون برابر یا بیشتر از گاف نواری نیم‌رسانا باشد، می‌تواند یک الکترون را از نوار ظرفیت برانگیخته کرده و به نوار رسانش برساند. جایگاه خالی الکترون (Electron) در نوار ظرفیت که به اختصار حفره (hole) نام‌گذاری می‌شود، همانند یک ذره با بار مثبت رفتار می‌کند. این موضوع سبب جفت‌شدگی بین زوج الکترون-حفره (Electron-hole) می‌گردد که به این جفت‌شدگی الکترون-حفره، اکسایتون گفته می‌شود. بنابراین در نیم‌رساناها، حامل‌های آزاد بار (زوج الکترون-حفره) در اثر تحریک الکترون از نوار ظرفیت به رسانش تولید می‌شوند. تحرک پذیری این حامل‌ها نقش مهمی در ویژگی‌های مواد نیم‌رسانا دارد. یکی از عوامل تأثیرگذار در تحرک پذیری میزان بازترکیب زوج الکترون-حفره می‌باشد. از آنجا که طول عمر زوج الکترون-حفره تنها در حدود چند ده نانوثانیه است، میزان بازترکیب

قالب فداکار را بازی می‌کند و کلید نگهداری ساختار الیاف است [10,11].

اکسید روی (ZnO) یکی از مهم‌ترین اکسیدهای نیم‌رسانای نوع-n با گاف نواری مستقیم (3/6 eV) در 300 کلوین) و انرژی برانگیختگی بالا در دمای اتاق (حدود 60 meV) می‌باشد. همچنین دی‌اکسید قلع یک نیم‌رسانای نوع-n با گاف نواری مستقیم (3/37 eV) در 300 کلوین) و انرژی برانگیختگی 130 meV، دارای رسانش الکتریکی بالا، شفافیت نوری و پایداری شیمیایی مناسب است [12,13].

به دلیل سازش‌پذیری فازهای بلوری این دو ماده، در این تحقیق نیم‌رساناهای ZnO و SnO₂ به‌عنوان مواد مورد نظر جهت سنتز ساختار نانوکامپوزیت SnO₂/ZnO با استفاده از روش ساده الکترورسی انتخاب گردیده است.

در پژوهش حاضر، ضمن ساخت نانوالیاف توخالی، خواص فوتوکاتالیستی این الیاف بررسی می‌شود. در این فوتوکاتالیست‌ها، همانند طرح‌واره نمایش داده شده در شکل 1، الکترون-حفره‌های تحریک شده می‌توانند به سمت سطح حرکت کرده و به‌طور همزمان در واکنش‌های اکسایش و احیا شرکت نمایند حال آنکه اگر الکترون و حفره‌ها باهم بازترکیب شوند انرژی جذب شده به‌صورت گرما آزاد می‌شود. در صورت رسیدن به‌سطح حامل‌های بار (الکترون‌ها و حفره‌ها)، با مولکول‌های آب جهت تولید رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش می‌دهند رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده اکسیدکننده‌های قوی هستند که در انتهای چرخه واکنش شیمیایی منجر به تولید CO₂ و H₂O می‌شوند. فرآیند اکسایش و احیا در کامپوزیت SnO₂/ZnO در جهت حذف آلاینده‌های آلی در جدول 1 نمایش داده شده است.

هستند که از دو قسمت بیرونی و درونی تشکیل شده‌اند. قسمت میانی این الیاف تحت عوامل مختلفی مانند قراردادن در حلال مناسب و عملیات حرارتی حذف می‌گردد. برای ساخت نانوالیاف توخالی، روش‌های مختلفی وجود دارد که روش الکترورسی تک‌سوزنه به دلیل سادگی، کم هزینه بودن، تکرارپذیری و کارآیی بالا بسیار مورد توجه است. سازوکار شکل‌گیری نانوالیاف توخالی سرامیکی شامل چند مرحله در خلال عملیات الکترورسی و حرارت‌دهی است. برای تولید نانوالیاف توخالی به‌روش تک‌سوزنه غالباً از دو حلال استفاده می‌شود به‌گونه‌ای که یکی از حلال‌ها فراریت بالایی داشته باشد. معمولاً در کارهای تحقیقاتی از اتانول برای این امر استفاده می‌شود. اتانول به دلیل فراریت بالا، به‌سرعت از لبه‌های الیاف رسیده شده تبخیر می‌شود و یک شیب غلظت در جهت شعاعی الیاف به‌وجود می‌آورد. به‌طور مثال در ترکیب مورد نظر این پژوهش، شیب غلظت اتانول و حلال دوم در جهت هم و در امتداد جهت اصلی که در راستای آن الیاف در خلال الکترورسی تشکیل خواهد شد، است. در این میان یون‌های فلزی قابلیت انحلال‌پذیری بیشتری در اتانول در مقایسه با پلیمر دارند که این امر موجب می‌شود یون‌های سبک فلزی همراه با اتانول به روی سطح الیاف بروند و پراکنده شوند. در مقابل، به دلیل استفاده از پلیمر با وزن مولکولی زیاد، پلیمر در مرکز الیاف باقی می‌ماند که این شیوه عملکرد باعث جدایی فازی می‌شود. در نتیجه نانوالیاف هسته-پوسته توسط الکترورسی تک‌سوزنه از دو پیش‌ماده حلال-پلیمر-یون فلزی شکل می‌گیرد. در مرحله بعد با حرارت‌دهی زنجیره پلیمر تجزیه شده و همزمان با کاهش ابعاد الیاف، مرزهای هسته-پوسته محو می‌شود. بعد از اتمام کامل تجزیه پلیمر ساختار هسته-پوسته از بین خواهد رفت. به‌طور کلی در این شیوه پلیمر نقش

جدول 1. فرآیند اکسایش و احیا در کامپوزیت SnO₂/ZnO.

$h\nu + SnO_2/ZnO \rightarrow$		
$ZnO \cdot h\nu_{vb}^+ + SnO_2 \cdot e_{cb}^-$		
$h^+ + H_2O \rightarrow OH^\bullet + H^+$	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^\bullet$	$2O_2^\bullet + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$
$h^+ + OH^- \rightarrow OH^\bullet$	$H_2O_2 \rightarrow 2OH^\bullet$	
$OH^\bullet + Organic\ Pollutant \rightarrow Mineral\ products + CO_2 + H_2O$		

توصیف روش

در این پروژه از کلرید قلع دو آبه (SnCl₂.2H₂O) محصول شرکت مرک آلمان، استات روی دو آبه (Zn(CH₃COO)₂.2H₂O) خریداری شده از شرکت سامچون کره، دو حلال اتانول 99/8٪ ساخت شرکت کیمیا طب زنجان و دی متیل فرم آمید (DMF¹) محصول شرکت مرک آلمان و همچنین پلی ونیل پیرولیدون (PVP²) وزن مولکولی 130000 g.mol⁻¹ تولید شده توسط شرکت سیگما آلد ریچ آمریکا استفاده شده است.

روش انجام آزمایش

در ابتدا یک محلول پلیمری با حل کردن 4g از پلیمر PVP در نسبت های یکسان اتانول و DMF تهیه و به مدت 6 ساعت تحت همزن مغناطیسی در دمای اتاق قرار گرفت. سپس 1g کلرید قلع دو آبه و 1g استات روی دو آبه به محلول اولیه اضافه و مجدداً تحت همزن مغناطیسی به مدت 2 ساعت، تا رسیدن به یک محلول همگن به رنگ کاملاً سفید قرار گرفت. محلول تهیه شده به یک سرنگ پلاستیکی 5ml منتقل گشته و ولتاژ 25kV به سوزن اعمال گردید. پس از انجام عملیات الکتروریسی مشاهده می گردد که روی سطح آلومینیومی، قرار گرفته به عنوان صفحه جمع کننده در فاصله 20cm از نوک سوزن سرنگ حاوی محلول،

به وسیله پوششی از نانوالیاف به رنگ سفید پوشانده می شود. در ادامه جهت رسیدن به ساختار مناسب بلوری SnO₂/ZnO و همچنین حذف پلیمر و دستیابی به نانوالیاف توخالی، نانوالیاف حاصل شده تحت عملیات حرارتی قرار می گیرند. با بهینه سازی نرخ افزایش دما و دمای پخت (600°C) در نرخ افزایش دمای 2°C/min به مدت 2 ساعت، نانوالیاف توخالی SnO₂/ZnO حاصل گشت. سپس نانوالیاف با نسبت های مختلف SnO₂/ZnO طبق جدول 2 تهیه گردید.

جدول 2. نانوالیاف توخالی تولید شده با نسبت های متفاوت.

نمونه	کلرید قلع (g)	استات روی (g)
I	1	1
II	1,2	0,6
III	1,5	0,5
IV	1,6	0,4
V	1,75	0,35

مشخصه یابی

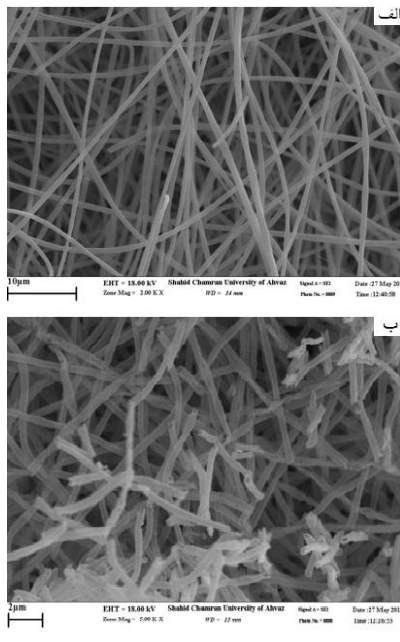
نانوالیاف های توخالی تولیدی توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل pw-1840 ساخت شرکت فیلیپس، میکروسکوپ الکترونی رومشی (SEM) ساخت کشور آلمان مدل Leo VP1455، طیف سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis) مدل Photonic Ar2015 ساخت شرکت Teifsanj P.P.Co.Ltd و طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) مدل BOMEN/MB102 مورد بررسی و مطالعه قرار داده شدند.

² Polyvinylpyrrolidone

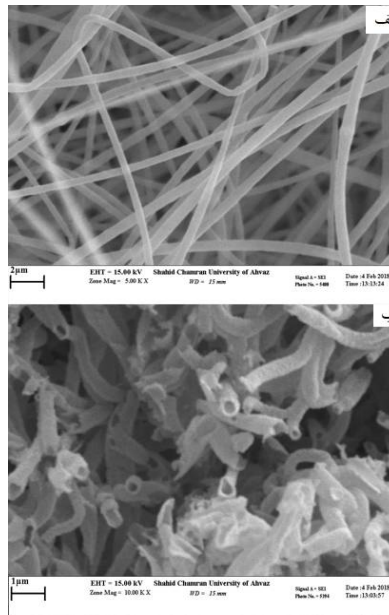
¹ N-dimethyle formamide

نتایج و بحث

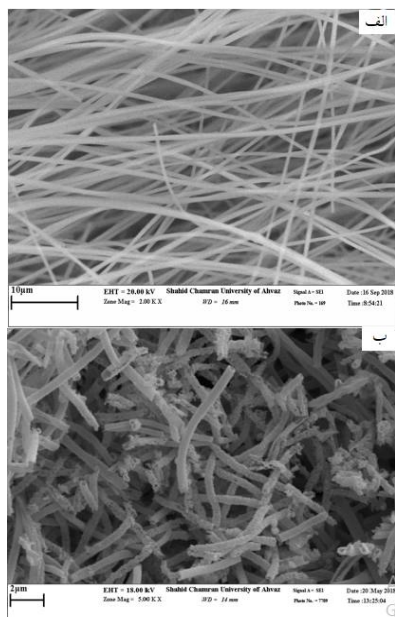
در شکل‌های 2 تا 5، تصاویر SEM قبل (الف) و پس از پخت (ب) نانوالیاف تولید شده با نسبت‌های مختلف مطابق جدول 2 قابل مشاهده است.



شکل 3. تصویر SEM نانوالیاف توخالی کامپوزیتی نمونه II الف) قبل از پخت و ب) بعد از پخت.



شکل 2. تصویر SEM نانوالیاف توخالی کامپوزیتی نمونه I الف) قبل از پخت و ب) بعد از پخت.



شکل 4. تصویر SEM نانوالیاف توخالی کامپوزیتی نمونه III الف) قبل از پخت و ب) بعد از پخت.

میانگین قطر نانوالیاف تولیدی قبل و پس از پخت با استفاده از نرم افزار دیجی مایزر (Digimizer) محاسبه و نتایج به دست آمده طبق جدول 3 است.

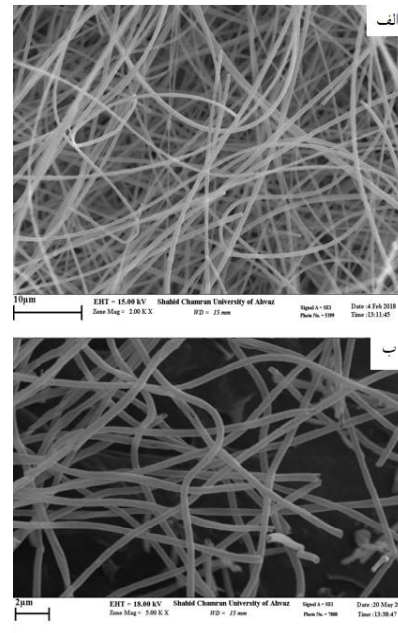
جدول 3. قطر نانوالیاف SnO₂/ZnO قبل و بعد از پخت.

نام انتخابی	قطر قبل از پخت (nm)	قطر خارجی قطر داخلی بعد از پخت (nm)
I	368	308 202
II	533	330 181
III	486	360 192
IV	546	370 220
V	516	376 218

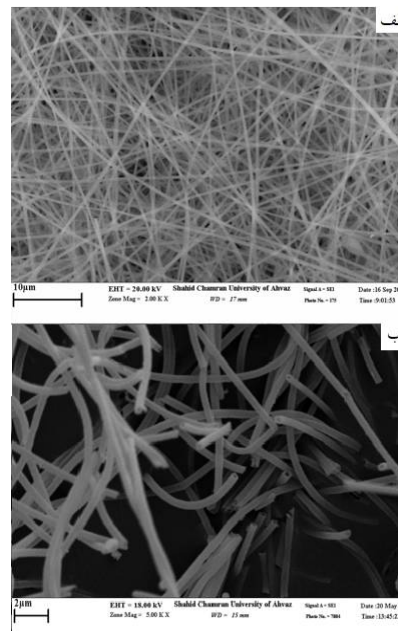
همان گونه که قابل مشاهده است با افزایش نسبی میزان SnO₂ موجود در ساختار، اندازه قطر نانوالیاف های توخالی پس از مرحله پخت (قطر خارجی) افزایش یافته است.

همچنین ساختار بلوری نانوالیاف توخالی در بازه 20 تا 80 درجه توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. تصویر پراش اشعه ایکس در بازه فوق برای نانوالیاف توخالی تولید شده به طور مثال در دمای 600 °C در شکل 7 نشان داده شده است.

قله های برجسته این طیف متعلق به صفحات پراش بلورهای خالص SnO₂ (مشخص شده با حرف S) و ZnO (صفحات نشان داده شده با حرف Z) می باشد که به ترتیب با کارت های استاندارد شماره (41-1445-00) و (00-36-1451) هستند، سازگاری خوبی دارد.

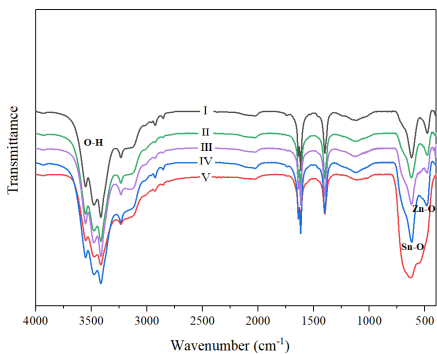


شکل 5. تصویر SEM نانوالیاف توخالی کامپوزیتی نمونه IV الف) قبل از پخت و ب) بعد از پخت.



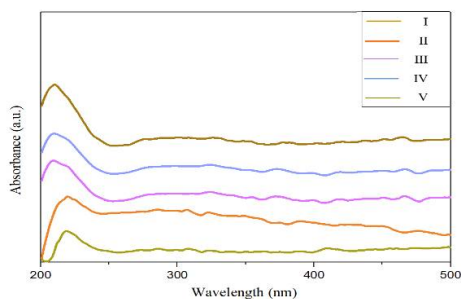
شکل 6. تصویر SEM نانوالیاف توخالی کامپوزیتی نمونه V الف) قبل از پخت و ب) بعد از پخت.

از طرفی عدم وجود طیف ترکیب این دو در نتایج FTIR می‌تواند تأییدی بر نتایج XRD باشد که در بالا به آنها اشاره شد. همچنین لازم به ذکر است جابه‌جایی مشاهده شده در طیف‌های حاصل مربوط به تفاوت در شکل‌گیری فازهای بلوری است [14].



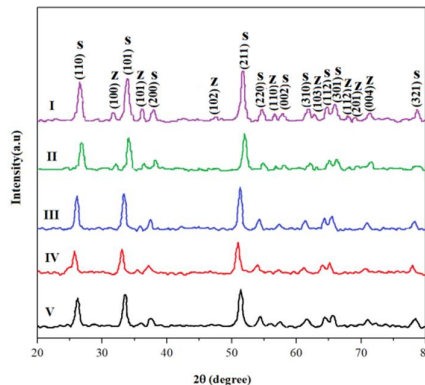
شکل 8. طیف FT-IR نانوالیاف توخالی SnO₂/ZnO.

جهت دستیابی به طیف UV-Vis نانوالیاف توخالی تهیه شده، نانوالیاف را به مدت زمان 10 دقیقه در محلول اتانول توسط دستگاه اولتراسونیک پراکنده نموده و سپس طیف حاصل توسط دستگاه اندازه‌گیری و نتایج به دست آمده از هر 5 نوع نانوالیاف توخالی تولیدی پس از پخت با درصد‌های وزنی مختلف در شکل 9 نشان داده شده است.



شکل 9. طیف UV-Vis نانوالیاف SnO₂/ZnO تولیدی با درصد‌های وزنی مختلف.

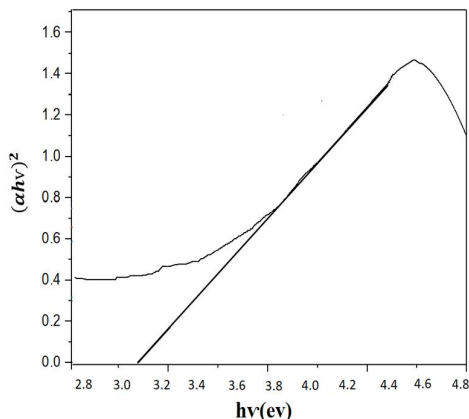
همان‌طور که در طیف‌های مرئی-فرابنفش حاصل شده قابل مشاهده است، با افزایش میزان نسبی ZnO به



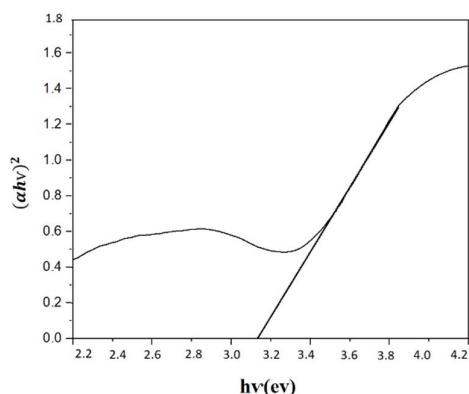
شکل 7. الگوی پراش اشعه ایکس نانوکامپوزیت‌های SnO₂/ZnO با نسبت‌های مختلف.

وجود پیک‌های مجزای SnO₂ و ZnO در الگوهای پراش XRD می‌تواند گواهی بر عدم وجود ترکیب این دو باشد هر چند تصاویر XRD شاهد قوی بر این موضوع نمی‌باشد. از طرفی همان‌طور که در نتایج الگوهای حاصل مشخص است با کاهش میزان ZnO موجود در کامپوزیت تولیدی، شدت قله‌های ZnO در طیف کاهش یافته و به سمت طیف حاصل از SnO₂ که در فاز روتایل تتراگونال فرار دارد، میل می‌نماید.

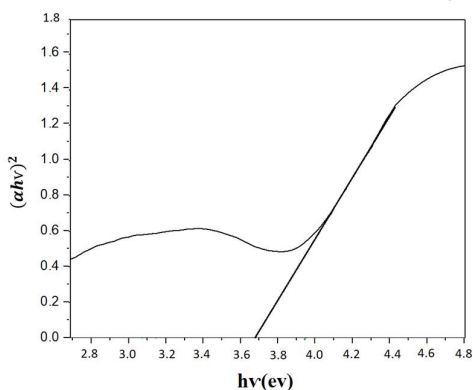
نتایج طیف FT-IR حاصل از نانوالیاف تولیدی در شکل 8 نشان داده شده است. در این طیف پیوندهای موجود در محدوده عدد موجی 665-460 cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی Zn-O و Sn-O می‌باشد. در همه نمونه‌ها در ناحیه 3600-3200 cm⁻¹ پیوندی دیده می‌شود که نشان دهنده ارتعاشات کششی -OH مربوط به رطوبت جذب شده در سطح است. همچنین پیوندهای موجود در ناحیه 1600-1250 cm⁻¹ متعلق به ارتعاشات خمشی مولکول‌های H₂O بر روی سطح است. همان‌طور که مشخص است با اضافه نمودن درصد بیشتری از ZnO به نانوساختارهای SnO₂، شدت نسبی باند پیوند جذب SnO₂ کاهش پیدا می‌کند.



شکل 10. نمودار گاف انرژی نمونه I.



شکل 11. نمودار گاف انرژی نمونه II.



شکل 12. نمودار گاف انرژی نمونه III.

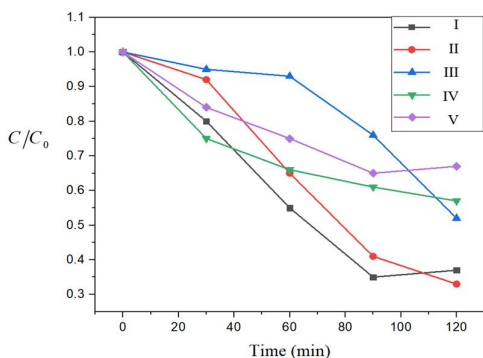
SnO₂ پهنای قله جذب به دست آمده افزایش یافته حال آنکه مکان قله تا حدودی به سمت طول موج های بیشتر حرکت می نماید. برای توضیح این پدیده می توان گفت از آنجا که گاف انرژی SnO₂ از ZnO بیشتر است، قله حاصل از برانگیختگی از نوار رسانش به نوار ظرفیت ناشی از فوتون تابیده شده، در محدوده طول موجی کمتری (حدود 300-400 نانومتر) قابل مشاهده می باشد. با اضافه کردن ZnO و تشکیل نانوالیاف کامپوزیتی به دلیل جفت شدن دو نیم رسانا، گاف انرژی کاهش پیدا کرده و به سمت طول موج های بیشتر با پهنای بیشتر حرکت می نماید.

برای اندازه گیری گاف انرژی نانوالیاف تولیدی به کمک طیف به دست آمده، از رابطه تاؤک (رابطه 1) استفاده خواهیم نمود.

$$\alpha = \frac{K(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad 1$$

که در این معادله، K نشان دهنده یک مقدار ثابت، E_g گاف نواری و عدد n وابسته به طبیعت گذار است که برای گذار مستقیم برابر با 0/5 و گذار غیر مستقیم برابر با 2 است. همچنین h ثابت پلانک و ν بسامد فوتون است. مقدار گاف نواری (E_g) مؤثر نانوالیاف از طریق محاسبات ضرایب جذب قابل برآورد است. E_g موادی که دارای گاف نواری مستقیم (بدین معنی که در فضای اندازه حرکت بیشینه نوار ظرفیت بر کمینه نوار رسانش منطبق باشد) توسط نمودار (αhv)² بر حسب (hv) و برون یابی جزء خطی منحنی تا محل تقاطع محور انرژی فوتون قابل محاسبه است.

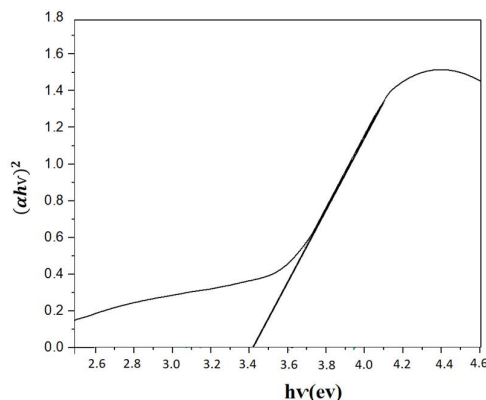
تولیدی را که به نسبت‌های مختلف تهیه شده بود، به 50 ml از محلول رنگی قرمز کنگو با همان غلظت 10 mg.l^{-1} اضافه کردیم. آزمایش تاریکی انجام و طیف آن بررسی شد که نهایتاً مدت زمان تاریکی برای رنگ قرمز کنگو در همه نسبت‌های وزنی 90 دقیقه مشخص شد. پس از مشخص شدن زمان تاریکی، بلافاصله لامپ‌های UV روشن و محلول حاوی رنگ و نانوالیاف به مدت 2 ساعت تحت تابش فرابنفش قرار گرفتند و در بازه‌های زمانی 30 دقیقه، از نمونه برداشته شد. پس از پایان یافتن عملیات تابش پرتو فرابنفش، نمونه‌ها درون سانتریفیوژ با دور 10000 در دقیقه و به مدت زمان 10 دقیقه در دمای 25 الی 29 درجه سانتی‌گراد به منظور جداسازی نانوالیاف از محلول رنگی قرار گرفت. نتایج کاهش غلظت رنگ طی تابش پرتو فرابنفش در شکل 15 آورده شده است.



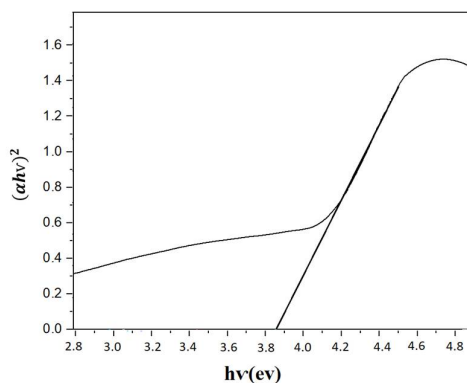
شکل 15. تجزیه رنگ قرمز کنگو توسط نانوالیاف کامپوزیتی توخالی با نسبت‌های مختلف.

در نهایت برای تعیین میزان رنگ تجزیه شده، توسط نانوالیاف توخالی کامپوزیتی، نمودار درصد تجزیه رنگ بر حسب زمان تابش با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد [15].

$$\text{درصد} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100 \quad 2$$



شکل 13. نمودار گاف انرژی نمونه IV.

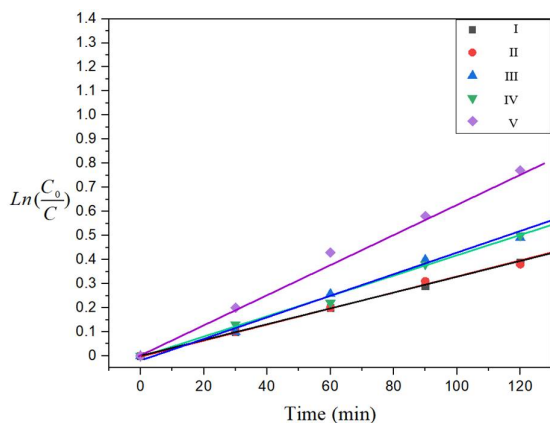


شکل 14. نمودار گاف انرژی نمونه V.

همان‌گونه که در شکل‌های 10 تا 14 مشاهده می‌شود، گاف نواری نانوالیاف کامپوزیتی با کاهش نسبت وزنی ZnO هرچند به صورت غیر منظم، دارای روند کلی افزایشی است (نمونه I بیشترین مقدار ZnO و کمترین گاف و نمونه V کمترین مقدار ZnO و بیشترین گاف). در نتیجه گیری نهایی به‌طور مفصل در این باره صحبت می‌شود.

جهت بررسی خواص فوتوکاتالیستی نانوالیاف توخالی تولیدی، از رنگ قرمز کنگو¹ استفاده شده است. از محلول رنگی به غلظت 10 mg.l^{-1} با حل نمودن پودر رنگدانه مورد نظر در آب DI تهیه کردیم. در مرحله بعد به میزان 0,01 g از نانوالیاف توخالی کامپوزیتی

¹Congo red



شکل 16. مقایسه واکنش فوتوکاتالیستی توسط نانوالیاف کامپوزیتی توخالی با نسبت‌های مختلف.

نمودارهای واکنش فوتوکاتالیستی نانوالیاف توخالی کامپوزیتی حین تابش پرتو فرابنفش برای نسبت‌های مختلف در شکل 16 نشان داده شده است.

بنابر روابط توضیح داده شده، رابطه مستقیم بین میزان موفقیت در تجزیه رنگ برحسب زمان و شیب خط که به‌عنوان ثابت آهنگ واکنش در معادله 4 معرفی شده است، وجود دارد به‌گونه‌ای که شیب خط بیشتر نشان دهنده توانایی بیشتر نانوالیاف توخالی کامپوزیتی در تجزیه فوتوکاتالیستی است. بر اساس نتایج به‌دست آمده، نانوالیاف کامپوزیتی نمونه II بیشترین درصد تجزیه رنگ را داشته است. به‌طور کلی می‌توان گفت توانایی تجزیه فوتوکاتالیستی به‌ترتیب به‌صورت

$\text{II} > \text{I} > \text{III} > \text{V} > \text{IV}$ خواهد بود. به‌طور خلاصه، می‌توان بهبود خواص فوتوکاتالیستی در نانوالیاف کامپوزیتی SnO_2/ZnO را بدین گونه شرح نمود؛ زمانی که تابش فرابنفش تابیده می‌شود، الکترون‌های موجود در VB برانگیخته شده و به CB مهاجرت می‌نمایند که حاصل آن برجای گذاشتن همان مقدار حفره در نوار ظرفیت است. در این ساختار الکترون‌ها توسط SnO_2 و حفره‌ها توسط ZnO جمع می‌شوند. حرکت به‌سمت

طبق نتایج به‌دست آمده، پس از گذشت زمان 2 ساعت از تابش فرابنفش و وجود نانوالیاف توخالی کامپوزیتی، درصد تجزیه رنگ قرمز کنگو توسط نانوالیاف نمونه I حدود 58%، نسبت نمونه II حدود 62%، نمونه III حدود 50%، نمونه IV حدود 33% و نمونه V در حدود 39% شد. لازم به‌ذکر است که هدف از این کار مقایسه میزان تجزیه رنگ در مدت زمان یکسان است. بدیهی است که با افزایش زمان میزان بیشتری از آلودگی تجزیه خواهد شد.

در حالت کلی فرض بر این است که آهنگ واکنش شیمیایی، که نشان دهنده مقدار کارایی در فرآیند تجزیه است، توسط معادله لانگمیر-هینشلوود¹ قابل توصیف باشد [16].

$$r = \frac{dc}{dt} = \frac{kC}{1 + KC} \quad (3)$$

که در آن r آهنگ تجزیه واکنش دهنده ($\text{mg}/\text{l} \cdot \text{min}$) و C غلظت واکنش دهنده (mg/l) پس از گذشت مدت زمان t تابش پرتو فرابنفش می‌باشد. همچنین k ثابت واکنش (l/mg) و K ضریب جذب واکنش دهنده است.

چنانچه غلظت اولیه محلول بسیار کم باشد (در این پروژه $C_0 = 10 \text{ mg}/\text{l}$) جواب معادله 3 می‌تواند با بسط برحسب مرتبه اول و در نظر گرفتن تنها جمله اول (تابع خطی t)، به‌صورت زیر نوشت:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kKt = K_{app}t \quad (4)$$

در رابطه فوق k ثابت آهنگ مرتبه اول واکنش است (min^{-1}). براساس این رابطه تغییرات لگاریتمی غلظت آلاینده برحسب زمان خطی است که K_{app} معرف شیب نمودار می‌باشد [17].

¹ Langmuir Hinshelwood

در گاف نواری با جفت شدن میزان مختلف اکسید روی و دی اکسید قلع می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار اکسید روی در کامپوزیت گاف انرژی شیفست قرمز و یا به عبارتی کاهش می‌یابد. این کاهش توسط بسیاری گزارش شده است [19-21]. کاهش پهنای نواری انرژی در اثر افزایش ZnO می‌تواند ناشی از عدم تطابق ساختاری دو ماده با ساختارهای بلوری متفاوت (یکی تتراگونال روتایل و دیگری هگزاگونال ورتساید) و ثابت شبکه ($a = 4.737 \text{ \AA}$, $c = 3.862 \text{ \AA}$) ZnO و SnO₂ ($a = 3.249 \text{ \AA}$, $c = 5.206 \text{ \AA}$) بوده باشد. می‌توان انتظار داشت که در اثر این عدم تطابق‌ها یک نیروی فشار کششی در کامپوزیت شکل گرفته که باعث کاهش جدایی نوار ظرفیت و نوار رسانش کامپوزیت، در اثر ضعیف شدن پیوند و ضد پیوند نوارها (نوار ظرفیت و هدایت، به ترتیب)، گردد [16,19]. از طرفی کاهش گاف انرژی با افزایش مقدار ZnO همچنین می‌تواند ناشی از تغییر در تعداد حامل‌های بار در کامپوزیت رخ دهد، که این رفتار بسیار شبیه رفتار نیم‌رساناهای با مقدار زیاد ناخالصی (degenerate Semiconductors) بوده، که با افزایش مقدار ناخالصی رفتار فلزی از خود بروز می‌دهند [19,20]. از طرفی بعضی از پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهد که با افزایش مقدار ZnO در کامپوزیت اندازه متوسط ذرات افزایش یافته و در نتیجه گاف انرژی کاهش می‌یابد. به عبارتی می‌تواند این طور بیان شود، که SnO₂ مثل یک سد مانع بزرگ شدن ذرات در کامپوزیت شده و در این صورت نقش کنترل کننده اندازه و بالطبع گاف انرژی را دارد و افزایش مقدار آن در کامپوزیت باعث

پایین الکترون‌ها از ZnO به SnO₂ و حفره‌ها در جهت مخالف اتفاق می‌افتد که موجب جدایی بار خواهد شد. این امر سبب می‌شود که عمر حامل‌های بار در اثر کاهش میزان بازترکیب افزایش پیدا کرده که نتیجه آن افزایش تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل توسط واکنش حفره‌ها در سطح اکسید روی با گروه‌های هیدروکسیل است. از طرف دیگر اکسیژن حل شده با دادن آنیون‌های رادیکال‌های پراکسید باعث ساخت رادیکال‌های هیدروپروکسیل و در نتیجه رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر خواهند شد. رادیکال‌های هیدروکسیل که اکسیدکننده‌های قوی‌ای هستند باعث تجزیه رنگ خواهند شد. در نتیجه جفت شدن ZnO و SnO₂ باعث کمک به افزایش جدایی بار و تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل و در نتیجه افزایش کارایی نسبت به حالت خالص خواهد شد [15,18].

نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر نانوالیاف توخالی کامپوزیتی SnO₂/ZnO با نسبت‌های مختلف به روش الکتروروسی تک سوزنه تهیه شدند. تصاویر SEM موفقیت در دستیابی به ساختار یکنواخت و لوله‌ای شکل را نشان می‌دهد. همچنین الگوهای پراش اشعه ایکس نانوالیاف SnO₂/ZnO، قله‌های ZnO و SnO₂ را به خوبی نشان می‌دهد و تصاویر به دست آمده تشکیل ساختار بلوری روتیل تتراگونال دی‌اکسید قلع و ساختار هگزاگونال ورتساید اکسیدروی را تأیید می‌کند. نتایج طیف سنجی UV-Vis نشان دهنده برانگیختگی فوتونی الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش است که میزان گاف نواری با استفاده از رابطه تاؤک برای نسبت‌های مختلف محاسبه شده و نتایج بیانگر تغییرات

wastewater treatment, *Modares Civil Engineering Journal*, **15** (2015) 91-101.

<https://msa.modares.ac.ir/article-16-6891-en.pdf>

[4] Y. Zheng, G. Yao, Q. Cheng, S. Yu, M. Liu, C. Gao, Positively charged thin-film composite hollow fibers nanofiltration membrane for the removal of cationic dyes through submerged filtration, *Desalination* **328** (2013) 42-50.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.08.009>

[5] S. Aoudj, A. Khelifa, N. Drouiche, M. Hecini, H. Hamitouche, Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry, *J. of Chemical Engineering and Processing* **44** (2005) 461-470.

<https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.08.019>

[6] K. Asokan, J.Y. Park, S.W. Choi, S.S. Kim, Nanocomposite ZnO-SnO₂ Nanofibers Synthesized by Electrospinning Method, *Nanoscale Res Lett* **5** (2010) 747-752.

<https://doi.org/10.1007/s11671-010-9552-y>

[7] J. Wang, Z. Chen, Y. Liu, C. Shek, C.M.L. Wu, J.K.L. Lai, Heterojunctions and optical properties of ZnO/SnO₂ nanocomposites adorned with quantum dots, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **128** (2014) 254-259.

<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.05.038>

[8] I. Sheikhshoae, N. Zarei, M. Khaleghi, Synthesis and structural investigation of Tin nano oxides Sn (II)/Sn (IV) by Sol-Gel method and investigation of their biological properties, *Journal of applied chemistry* **12** (2017) 69-80.

https://chemistry.semnan.ac.ir/article_2378.html

[9] H.W. Jun, S.E. Paramonov, J.D. Hartgerink, Biomimetic self-assembled nanofibers, *Soft Matter* **2** (2006) 177-181.

<https://doi.org/10.1039/B516805H>

[10] X. Xia, X. J. Dong, Q.F. Weil, Y.B. Cail, K.Y. Lu, Formation mechanism of porous hollow SnO₂ nanofibers prepared by one-step electrospinning, *Express Polymer Lett* **6** (2012) 169-176.

http://www.expresspolymlett.com/articles/EPL-0002811_article.pdf

[11] W. Wang, J. Zhou, S. Zhang, J. Song, H. Duan, M. Zhou, C. Gong, Z. Bao, B. LU, X. Li, W. Ln, E. Xia, A novel method to fabricate silica nanotubes based on phase separation effect, *Journal of Materials Chemistry* **20** (2010) 9068-9072.

<https://doi.org/10.1039/C0JM02120B>

[12] P. Mohanapriya, H. Segawa, K. Watanabe, K. Watanabe, S. Samitsu, T.S. Natarajan, N.V. Jaya, N. Ohashi, Enhanced Ethanol-Gas Sensing Performance of Ce-Doped SnO₂ Hollow Nanofibers Prepared by

افزایش گاف انرژی گردد [22]. در نهایت باید به این

نکته اشاره کرد که هر چند تصاویر XRD و FTIR

وجود پیک‌های عناصر مجزا را برای ZnO و SnO₂

پیش‌بینی می‌نماید، با این حال ما انتظار داریم جدا از

رفتارهای مجزا، شاهد یک رفتار ترکیبی از این

کامپوزیت باشیم. در این صورت این سؤال پیش می‌آید

که آیا کامپوزیت SnO₂/ZnO یک نیم‌رسانا با گاف

انرژی مشخص باقی می‌ماند یا خیر؟ به نظر می‌رسد اگر

اینچنین باشد می‌توان یک گاف انرژی برای این

کامپوزیت در نظر گرفت که مقدار آن با توجه به تغییر

نسبت‌های $\frac{ZnO}{SnO_2}$ تغییر می‌یابد.

خاصیت فوتوکاتالیستی نانوالیاف توخالی تولید شده نیز

با استفاده از یک رنگ آلی، رنگ قرمز کنگو به‌عنوان

آلاینده زیست محیطی، مورد بررسی قرار گرفت که

نشان دهنده میزان موفقیت بیشتر نمونه II با بیشترین

درصد در حذف آلاینده است.

سپاس‌گزاری

از دانشگاه شهید چمران اهواز به‌خاطر حمایت از

تمامی مراحل تحقیق انجام شده، تشکر و قدردانی

می‌شود.

مرجع‌ها

[1] S.S. Arbu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, Synthesis of Ta₂O₅/TiO₂ Coupled Semiconductor Oxide Nanocomposites with High Photocatalytic Activity, *Nanoscience and Nanotechnology Letters* **5** (2013) 968-973.

<https://doi.org/10.1166/nml.2013.1648>

[2] S. Wu, H. Cao, S. Yin, X. Liu, X. Zhang, Amino Acid-Assisted Hydrothermal Synthesis and Photocatalysis of SnO₂ Nanocrystals, *The Journal Of Physical Chemistry* **113** (2009) 17893-17898.

<https://doi.org/10.1021/jp9068762>

[3] P. Ghadak, G. Asadollahfardi, A. Mirbagheri, Application of reverse osmosis membrane in refinery

<https://www.semanticscholar.org/paper/Hydrothermal-Synthesis-of-ZnO%2FSnO2-Nanoparticles-Firooz-Mahjoub/0e870bb2ed8351ad7e180693777b16a09c372909?p2df>

[19] Q. Kuang, Z.Y. Jiang, Z.X. Xie, S.C. Lin, Z.W. Lin, S.Y. Xie, R.B. Huang, L.S. Zheng. Tailoring the optical property by a three-dimensional epitaxial heterostructure: a case of ZnO/SnO₂, *Journal of the American Chemical Society* **127** (2005) 11777-11784. <https://doi.org/10.1021/ja052259t>

[20] S.K. Sinha, Tunable structural, optical and electrical properties of annealed ZnO-SnO₂ composite thin films deposited by pulsed laser deposition, *Advanced Materials* **7** (2016) 319-324. <https://doi.org/10.5185/amlett.2016.6155>

[21] Z. Wei, Y. Liu, Y. Yang, P. Wu, Band gap engineering of SnO₂ by epitaxial strain: experimental and theoretical investigations, *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 6448-6453. <https://doi.org/10.1021/jp500546r>

[22] M.T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, T. Toupance, L. Servant, M.M. Muller, H.J. Kleebe, J. Ziegler, W. Jaegermann, Nanostructured SnO₂-ZnO heterojunction photocatalysts showing enhanced photocatalytic activity for the degradation of organic dyes, *Inorganic chemistry* **51** (2012) 7764-7773. <https://doi.org/10.1021/ic300794j>

Electrospinning, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **188** (2013) 872-848
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.07.016>

[13] Z.L. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *Journal Of Physics: condensed Matter* **16** (2004) 829-858.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/16/25/R01>

[14] S.Wei, Y. Zhang, M. Zhou, Toluene sensing properties of SnO₂-ZnO hollow nanofibers fabricated from single capillary electrospinning, *Solid State Communications* **151** (2011) 895-899.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.03.031>

[15] Y.H. Chiu, T.F.M. Chang, C.Y. Chen, M. Sone, Y.J. Hsu, Mechanistic insights into photodegradation of organic dyes using heterostructure photocatalysts, *Catalysts* **9** (2019) 430.
<https://doi.org/10.3390/catal9050430>

[16] T. Wei, J. Wang, P. Yao, X. Li, Hollow hierarchical SnO₂-ZnO composite nanofibers with heterostructure based on electrospinning method for detecting methanol, *Sensors and Actuators B: Chemical* **192** (2014) 543-549.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.003>

[17] T. Lopez, R. Gomez, Photocatalytic Activity in the 2,4-Dinitroaniline Decomposition Over TiO₂ Sol-Gel Derived Catalysts, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **22** (2001) 99-107.
<https://doi.org/10.1023/A:1011272521955>

[18] A.A. Firooz, A.R. Mahjoub, A.A. Khodadadi, Hydrothermal Synthesis of ZnO/SnO₂ Nanoparticles with High Photocatalytic Activity, *International Scholarly and Scientific Research & Innovation* (2011).