



# ویژگی نوری و فتوکاتالیستی نانوالیاف هسته-پوسته $TiO_2-SnO_2$ ساخته شده به روش الکتروریسی

نرگس حسین زاده شیخ امیرلو، حبیب حمیدی نژاد\* و علی اکبر آشکاران

گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، مازندران

**چکیده:** نانوالیاف هسته-پوسته متشکل از تیتانیوم دی‌اکسید و قلع دی‌اکسید به روش الکتروریسی، با هدف بالا بردن فعالیت فتوکاتالیستی، ساخته شد و در ناحیه فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. ریخت‌شناسی و ریزساختار نانوالیاف تولید شده با استفاده از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفتند. براساس تصاویر SEM بدست آمده، نمونه‌های ساخته شده دارای ساختار دو لایه هسته-پوسته  $TiO_2-SnO_2$  با قطرهایی در گستره ۷۰-۱۲۰ نانومتر هستند. آنالیزهای XRD نشان می‌دهند که نانوساختارهای سنتز شده پس از عملیات حرارتی دارای ساختاری با فاز غالب بلوری است. افزون بر این، نتایج حاصل از طیف سنجی نوری فرابنفش-مرئی (UV-Vis) نشان می‌دهد که تغییرات قله‌های جذب رنگ‌های رودامین بی، متیلن آبی و متیل نارنجی مورد آزمایش، در حضور نانوالیاف هسته-پوسته  $TiO_2-SnO_2$  بطور خیلی محسوسی کاهش یافته که تاییدی بر اثر ویژگی فتوکاتالیستی نانوالیاف تولید شده است. بطوریکه در نهایت منجر به کاهش در غلظت رنگ به کار رفته شده است.

**واژگان کلیدی:** نانوذرات، الکتروریسی، نانوالیاف، ساختار هسته-پوسته،  $TiO_2-SnO_2$ ، فعالیت فتوکاتالیستی.

h.hamidinezhad@umz.ac.ir

مواد، ابزار و سامانه‌های جدید با توانایی کنترل در سطوح مولکولی و اتمی و استفاده از ویژگی فیزیکی و شیمیایی جدید ظاهر شده را دارد و می‌تواند مشکلات مواد در ابعاد بالاتر را مرتفع کند. در بین نانوذرات، اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) به دلیل نسبت سطح به حجم بسیار بالای آن، به عنوان یکی از مواد پرکاربرد در فرایندهای فتوکاتالیستی برای کنترل آلودگی‌های زیست محیطی مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۱]. به علت ویژگی‌های نوری و الکتریکی، قیمت پایین، فعالیت فتوکاتالیستی بالا، ثبات شیمیایی، غیرسمی بودن، در دسترس بودن و عدم فرسایش و خوردگی در مقابل نور از تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان فتوکاتالیست رایج استفاده می‌شود [۲]. تیتانیوم دی‌اکسید که با نام‌های تیتانیوم‌اکسید یا تیتانیا

## ۱- مقدمه

با پیشرفت فناوری و افزایش وسایل حمل و نقل سوختی، هر روز با مواد سمی ناشی از آگزوز ماشین‌ها، فرمالدهید، بنزن و سموم گوناگون دیگر در تماس هستیم. به همین دلیل، بسیاری از دانشمندان در زمینه‌های متفاوت، با هدف یافتن راه‌کارهایی برای تصفیه هوا و پالایش محیط زیست، پژوهش‌ها و آزمایش‌ها گسترده‌ای انجام داده‌اند. این نیاز بشر به پالاینده‌ها، موادی به عنوان فتوکاتالیست را مورد توجه بسیاری از دانشمندان و صنعت‌گران قرار داده است. از طرف دیگر، نانوفناوری قدرت تولید

فعال واکنش پذیر افزایش یافته و بازده کاتالیست بالا می‌رود. با فراهم آوردن سطح بیش‌تر برای یک ساختار کاتالیستی، در مقدار مصرفی کاتالیست صرفه‌جویی شده و با افزایش واکنش‌دهنده‌های درگیر شونده در واکنش، سرعت واکنش نیز بیش‌تر می‌شود.

نانوالیاف هسته-پوسته دارای مزایایی هستند که در کاربرد آنها مؤثر است. در معرض قرار گرفتن حداکثری سطح هر دو جزء هسته و پوسته، باز ترکیب جفت الکترون-حفره را در سامانه دوتایی به شدت کاهش می‌دهد، که در نتیجه کارایی کوانتومی را افزایش می‌دهد [۱۲]. افزون بر آن، مساحت سطح بالای این نوع نانوالیاف باعث می‌شود که جذب سطحی واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌های متفاوت را در طول واکنش فتوکاتالیستی افزایش دهد [۱۳]. همچنین، نانوالیاف هسته-پوسته ریخت‌شناسی مناسب برای بازیابی و بازیافت دارند [۱۴]. بنابراین، حاصل نانوالیاف دوتایی ممکن است یک فتوکاتالیست جذاب در کاربرد محیط زیستی باشد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که نانوذرات هسته-پوسته دارای فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری برای تخریب رنگ متیلن آبی، متیل نارنجی و رودامین بی تحت پرتو فرابنفش نسبت به نانوذرات خالص  $TiO_2$  و قلع دی‌اکسید ( $SnO_2$ ) است. همچنین، کامپوزیت‌های اکسید فلزی مانند  $TiO_2$  و  $SnO_2$  مواد مناسبی برای ویژگی کاتالیستی هستند [۱۵].

برای تولید نانوالیاف به روش‌های تجاری، در حال حاضر دو روش الکتروریسی و چگالش از فاز بخار وجود دارد. الکتروریسی به عنوان یک فناوری ویژه بهبود یافته و یک روش کارآمد برای تهیه مواد با ساختار ناهمگون، پیشنهاد شد [۱۶ و ۱۷]. همچنین، الکتروریسی یک روش ساده و تطبیق پذیر برای تولید الیاف با قطرهای متفاوت از مواد متفاوت تحت تاثیر میدان الکترواستاتیک است [۱۸ و ۱۹]. کنترل بالای شکل الیاف و تنوع بالا، هم در مواد اولیه و هم در شکل نهایی از ویژگی‌های روش الکتروریسی است و ویژگی بسیار خوب مکانیکی، حرارتی و الکتریکی با هزینه پایین از ویژگی‌های اصلی نانوالیاف است. در تولید نانوالیاف به روش الکتروریسی، استفاده از نیروی الکتریسیته ساکن، کشش بالایی را به سیال (مذاب یا محلول) وارد کرده و پس از کشیده شدن، آن را به حالت تثبیت شده (خشک، بدون حلال و جامد) می‌رساند. در این نوع کشش، الیافی با قطر نانومتری می‌توان

نیز شناخته می‌شود، جزو اکسیدهای فلزی است که به دلیل چینش متفاوت اتمها، دارای سه فاز بلوری آناتاز، روتایل و بروکیت است [۳]. تیتانیوم دی‌اکسید یک فتوکاتالیست عمومی برای از بین بردن آلاینده‌های آلی در آب و هوا است [۴]. از دلایل مهم انتخاب تیتانیوم اکسید به عنوان هسته، پایداری و خنثی بودن شیمیایی، سمی نبودن، قیمت ارزان، زیست سازگاری و ویژگی نوری و فیزیکی مناسب است. زمانی که فتوکاتالیست‌های  $TiO_2$  در معرض نور فرابنفش (UV) با طول موج کمتر از ۴۰۰ نانومتر قرار می‌گیرند، الکترون‌های موجود در لایه ظرفیت آنها، برانگیخته می‌شوند. حاصل این برانگیختگی پدید آمدن جفت الکترون-حفره است، به طوریکه گونه‌های اکسیژن فعال مانند هیدروژن پراکسی، آنیون سوپراکسید، و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شود [۵]. اما یک نقص ذاتی و قابل توجه فتوکاتالیست‌های  $TiO_2$  باز ترکیب حامل‌های بار تولید شده از طریق نور (جفت الکترون-حفره) است [۶]. بنابراین، انجام عکس این فرایند برای افزایش فعالیت فتوکاتالیستی  $TiO_2$  مهم است. اتصال  $TiO_2$  با نیم‌رسانا دیگر می‌تواند یک راه حل مفید برای این مشکل فراهم سازد [۷-۱۰]. تلاش‌های زیادی در جریان است تا با ایجاد سطوح جدید الکترونی، فعالیت فتوکاتالیستی  $TiO_2$  را بهبود بخشد تا از ویژگی باز ترکیبی این نانوذرات کاسته شود. بنابراین، برای افزایش فعالیت فتوکاتالیستی  $TiO_2$  کاهش باز ترکیب حامل‌های بار تولید شده از نور، مهم است. با پوشش دادن فتوکاتالیست  $TiO_2$  با  $SnO_2$  نقص شبکه در  $TiO_2$  ایجاد می‌شود که در نتیجه به کاهش انرژی شکاف باند در این نانوذرات منجر می‌شود. به عبارت دیگر، در ساختار جدید ایجاد شده،  $SnO_2$  یک سطح انرژی جدید در شکاف باند  $TiO_2$  پدید می‌آورد که سبب کاهش ویژگی باز ترکیبی الکترون-حفره می‌شود. پس از تحریک با نور UV، اختلاف پتانسیل ایجاد شده بین فصل مشترک  $TiO_2$  و  $SnO_2$  باعث می‌شود که الکترون‌ها به سوی باند ظرفیت  $SnO_2$  و حفره‌ها به سوی باند رسانش  $TiO_2$  جریان یابند. در فعالیت‌های فتوکاتالیستی از نانوذرات یا نانوالیاف استفاده می‌شود زیرا کاهش مقیاس در حد نانو باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی به دلیل افزایش مساحت سطح است [۱۱]. هر چه سطح فعال (سطح در دسترس برای انجام آزمایش) به خصوص برای یک کاتالیست ناهمگن بیشتر باشد، جایگاه‌های

همگن به مدت ۱۰ دقیقه حل می‌کنیم. سپس، ۰/۵ گرم از  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  و ۱ گرم PVP را در محلول حل می‌کنیم. پس از مدت ۸ ساعت هم زدن این محلول، پیش ماده  $\text{SnO}_2$  به دست می‌آید. این دو محلول به صورت جداگانه به دو سرنگ ۵cc منتقل می‌گردد. در این آزمایش از یک سوزن دو لایه استفاده می‌شود که لازم است سر سرنگ حاوی  $\text{TiO}_2$  را به سوزن داخلی (هسته) و سرنگ حاوی  $\text{SnO}_2$  را به قسمت بیرونی سوزن (پوسته) متصل کرده و در ادامه، فرایند الکترورسی تحت پارامترهای کنترل شده انجام شود. سپس، با جمع‌آوری نانوالیاف تولیدی، این الیاف برای حرارت دهی به کوره انتقال داده می‌شوند و به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس قرار می‌گیرند. پس از اتمام این فرایند نانوالیاف الکترورسی شده هسته-پوسته به دست می‌آید.

به منظور انجام آزمایش فوتوکاتالیستی، یک میلی‌گرم از نانوالیاف هسته-پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  را با ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر ترکیب کرده و آن را به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول آلی متیلن آبی، متیل نارنجی و رودامین بی به صورت مجزا افزوده و تحت یک لامپ مهتابی UV، در محیط آزمایشگاه قرار گرفت [۲۴ و ۲۵]. پیش از شروع آزمایش فوتوکاتالیستی، محلول حاوی نانوالیاف هسته-پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  را به منظور ایجاد تعادل بین جذب و واجذب مولکولهای رنگ و کاتالیست، به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی تحت چرخش قرار می‌دهیم. سپس، محلول را به طور مجزا و به مدت معین تحت تابش قرار داده تا مقدار تجزیه ترکیبات آلی با نانوالیاف بررسی شود. مدت زمان معین برای تابش ۱۲۰ دقیقه است که در هر بازه زمانی ۳۰ دقیقه‌ای مقدار ۲ میلی‌لیتر از محلول ترکیب رنگ و نانو الیاف تحت تابش، برداشته شده و به دستگاه طیف‌سنج نوری منتقل و از آن طیف جذب UV-Vis گرفته شد.

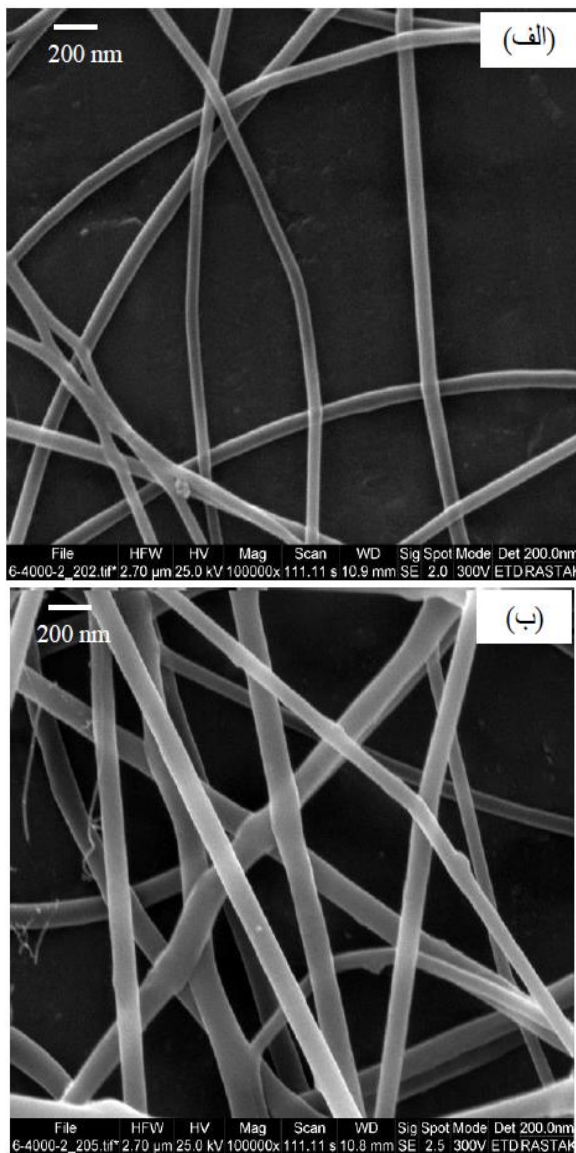
برای آنالیز XRD از یک دستگاه XRD بروکر Advance-D8 و در گستره زوایای  $2\theta = 10^\circ$  و  $2\theta = 80^\circ$ ، با دقت ۰/۰۴ درجه، ولتاژ شتاب دهنده‌ای در محدوده ۳۵ Kv و جریان ۳۰ میلی‌آمپر در دو حالت برای نمونه‌های خام و پخته استفاده شد. برای بررسی ریخت‌شناسی نانوالیاف هسته-پوسته دستگاه SEM مدل XMU مورد استفاده قرار گرفت. تصویربرداری TEM به وسیله

ساخت. با تغییر شکل نازل، پارامترهای فرایندی و متغیرهای جمع‌کننده می‌توان الیافی با شکل‌های متنوع تولید کرد. ساده‌ترین شکل از فرایند الکترورسی شامل اعمال میدان الکتریکی به منظور کشیده شدن محلول به طور پیوسته از سوزن سرنگ به صفحه جمع‌کننده است [۲۰].

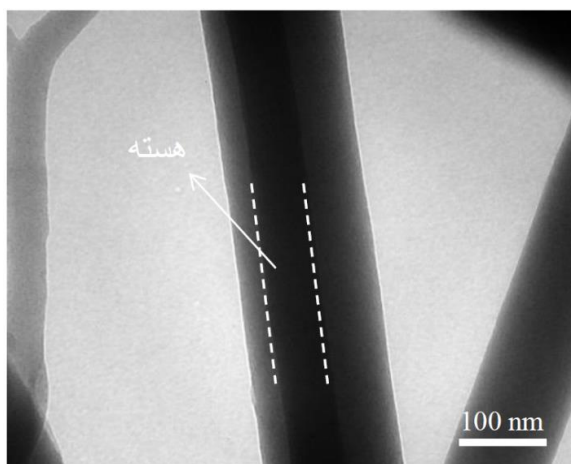
براساس مطالعات انجام شده، نانوالیاف نیم‌رسانا اکسید فلزی به علت نانساختار یک بعدی‌شان و سطح ویژه بالایی که دارند دارای فعالیت فوتوکاتالیستی بالا و قابلیت بازیافت مناسب، هستند [۲۱ و ۲۲]. این موارد پژوهشگران را بر آن داشت تا نانوالیاف نیم‌رسانا با استفاده از روش الکترورسی با افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی، ساخته شود. اندازه‌گیری‌های فوتوکاتالیستی نشان می‌دهد که نانوالیاف هسته-پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  نسبت به نانوالیاف خالص  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SnO}_2$  در پرتو فرابنفش برای تخریب رنگ متیلن آبی (MB) دارای فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری است. همچنین، آزمایش‌ها جنبش‌شناسی نشان می‌دهد که سرعت واکنش نانوالیاف هسته-پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  نسبت به نانوالیاف خالص، بیش‌تر است به طوری‌که این آزمایش‌ها نشان دهنده کاربرد صنعتی آن در حذف آلاینده‌ها آلی از فاضلاب‌ها است [۲۳]. در این مقاله، ابتدا محلول‌های  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SnO}_2$  با غلظت‌ها و چسبندگی مناسبی آماده شد. سپس، نانو الیاف هسته-پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  به روش الکترورسی ساخته شد. آنالیز پرتو ایکس از نانوالیاف مذکور در دو حالت خام و پخته انجام شد و طیف آنها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، تصویربرداری SEM و TEM برای بررسی ریخت‌شناسی و ساختاری نانوالیاف انجام گرفت. در نهایت فعالیت کاتالیستی این نانوالیاف بر سه آلاینده متیلن آبی، متیل نارنجی و رودامین بی تحت تابش یک لامپ UV بررسی شد.

## ۲- بخش تجربی

به منظور ساخت  $\text{TiO}_2$ ، ابتدا ۱ گرم از ماده Tetrabutyltitanate را با ۳cc از DMF و ۳cc اتانول و ۱cc از Glacialacetic و ۰/۸ گرم از PVP را مخلوط می‌کنیم و به مدت ۸ ساعت هم‌می‌زنیم تا محلول همگن  $\text{TiO}_2$  را به عنوان پیش ماده اول به ما بدهد. همچنین، به منظور ساخت  $\text{SnO}_2$ ، ابتدا ۴cc از DMF را با ۲cc اتانول به منظور تهیه یک محلول



شکل ۱: تصویر SEM از نانوالیاف (الف)  $TiO_2$  (ب)  $TiO_2-SnO_2$



شکل ۲: تصویر TEM از نانوالیاف  $TiO_2-SnO_2$

میکروسکوپ الکترونی مدل Philips, EM208 با ولتاژ شتاب دهنده‌ی ۱۰۰ الی ۲۰۰ کیلوولت انجام گرفت. آنالیز طیف سنجی نوری فرابنفش-مرئی نانوالیاف به دست آمده در این پژوهش با بررسی طیف جذبی نمونه‌ها با دستگاه طیف‌سنجی 26UV/ Visible در گستره ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر و بازه ۱ نانومتر انجام شد.

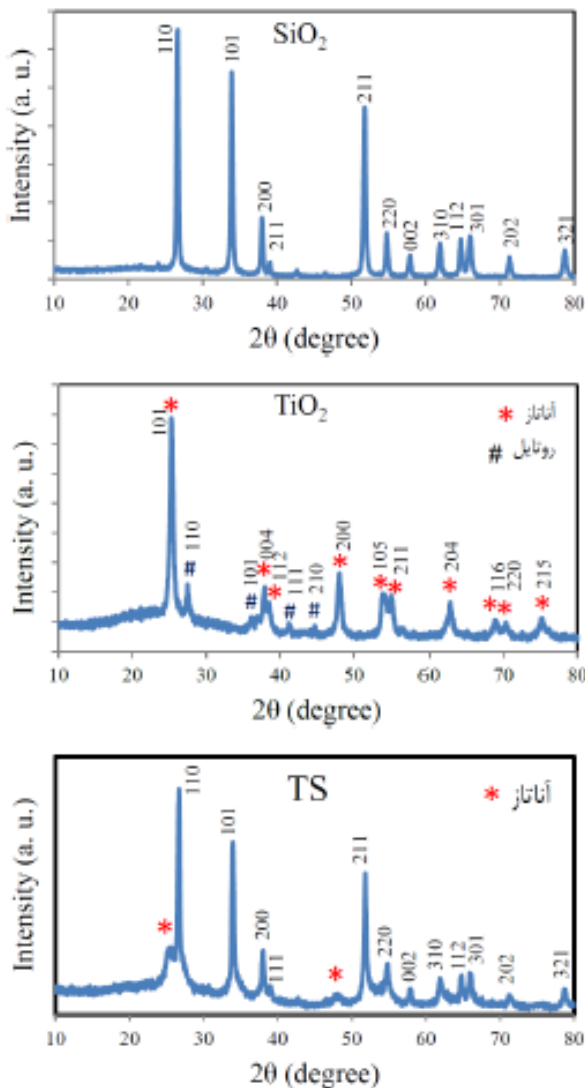
### ۳- نتایج و بحث

براساس تصویرهای SEM گرفته شده از نانوالیاف، این الیاف دارای سطوح به نسبت هموار و در ساختاری پیوسته تشکیل شده اند. همانطور که در شکل ۱(الف) دیده می شود، نانوالیاف  $TiO_2$  خالص دارای قطری بین ۴۵ تا ۷۵ نانومتر است. تصویر SEM مربوط به نانوالیاف هسته-پوسته  $TiO_2-SnO_2$  برای مقایسه با نانوالیاف  $TiO_2$  نیز در شکل ۱(ب) به نمایش گذاشته شده است.

با توجه به این تصاویر، تشکیل نانوالیاف هسته-پوسته با سطحی هموار، مشابه نمونه  $TiO_2$ ، اما با قطری بیشتر رویت می شود. پراکندگی قطر نانوالیاف هسته-پوسته نیز بین ۷۰ تا ۱۲۰ نانومتر محاسبه شده است، که در آن نانوالیاف با قطر متوسط حدود ۱۱۵ نانومتر دارای فراوانی بیشتری است. با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی تصاویر SEM مربوط به نانوالیاف  $TiO_2$  و  $TiO_2-SnO_2$  مشخص شد که هر دو نمونه دارای ساختاری یکنواخت و سطح هموار هستند و تنها تفاوت قابل ذکری که بین دو نمونه وجود دارد، قطر بیشتر نمونه  $TiO_2$  نسبت نمونه هسته-پوسته  $TiO_2-SnO_2$  است.

برای فراهم آوردن اطلاعاتی دقیق‌تر از چگونگی تشکیل این نانو ساختارهای هسته-پوسته، از تصویر TEM استفاده شد. با توجه به تصویر TEM بدست آمده از نمونه‌ها (شکل ۲)، وجود ساختار هسته-پوسته به طور کامل مشخص است. بنابراین، می توان گفت، وجود دو لایه هسته و پوسته که در تصویر SEM به طور دقیق قابل مشاهده نبود، در تصویر TEM مشهود است.

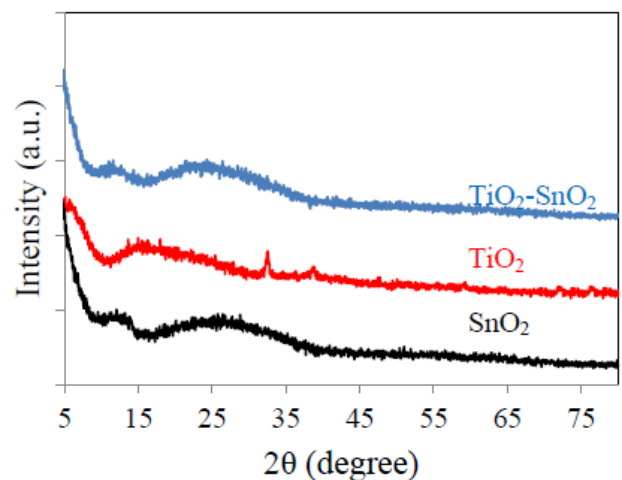
تغییر می کند. همانطوری که در نمودارهای شکل های ۵-۷ (ب) دیده می شود، تغییرات قله های جذب رنگ های مورد آزمایش، در حضور نانوالیاف هسته-پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  بطور خیلی محسوسی کاهش یافته که تاییدی بر اثر ویژگی فوتوکاتالیستی نانو الیاف هسته-پوسته است که منجر به کاهش در غلظت رنگ به کار رفته است.



شکل ۴: تصویر XRD به دست آمده از نانوالیاف پخته شده  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{SnO}_2$ ،  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$

$\text{SnO}_2$

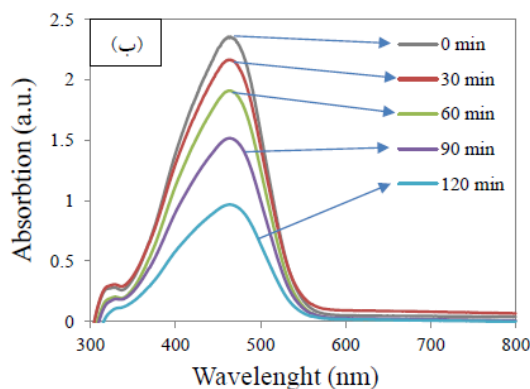
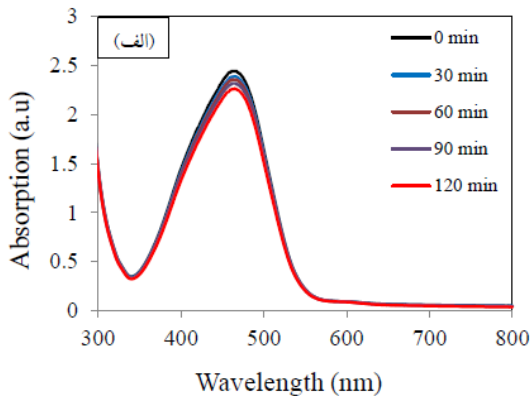
با بهره گیری از آنالیز XRD به مطالعه ساختار بلوری نمونه های بدست آمده در دو حالت پیش از عملیات حرارتی و پس از حرارت دادن،  $500^\circ\text{C}$  به مدت دو ساعت، پرداختیم. شکل ۳ نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های پخته نشده (خام) نمونه ها را نشان می دهد. همان طوری که در این تصاویر دیده می شود، نمونه های پخته نشده  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{SnO}_2$  و  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  دارای ساختار بی شکل هستند و فرایند بلوری شدن به طور کامل انجام نشد.



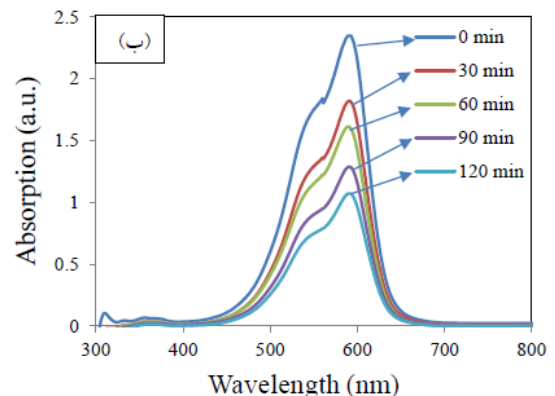
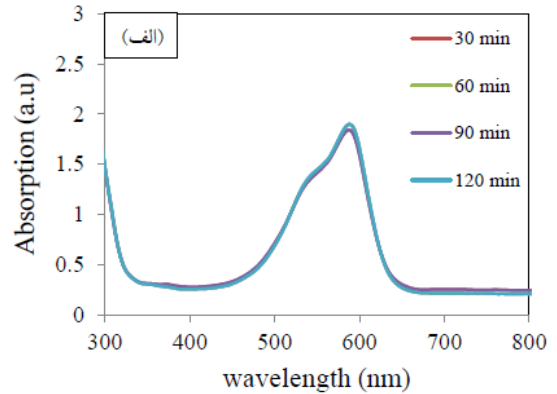
شکل ۳: تصویر XRD به دست آمده از نانوالیاف خام  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ ،  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{SnO}_2$

براساس نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس، که در شکل ۳ به نمایش درآمده است، نمونه های پخته شده  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{SnO}_2$  و  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  از بلورینگی و شدت قله های بالایی برخوردارند. همانطور که از آنالیز XRD مشاهده می شود، افزودن پوسته قلع اکسید به ساختار تیتانیم اکسید، سبب تغییر در فاز بلوری در هر دو نمونه خالص شده است.

برای بررسی اثر فوتوکاتالیستی نانوالیاف  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ ، از رنگ های رودامین بی، متیلن آبی و متیل نارنجی استفاده شد، بطوریکه این نمونه ها تحت تابش نور UV مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین برای مقایسه بیشتر، این آزمایش ها بدون وجود نانوالیاف هسته-پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  نیز انجام شد. با توجه به نمودارهای بدست آمده در شکل های ۵-۷ (الف)، مشاهده می شود که هیچگونه تغییرات قابل ذکری در قله جذب رنگ بدون حضور نانو الیاف در معرض نور UV، مشاهده نمی گردد، در حالی که با افزودن نانو الیاف  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ ، قله جذب رنگ مقدار کمی



شکل ۷: تغییرات بیشینه جذب رنگ متیل نارنجی در الف) عدم حضور نانوالیاف ب) حضور نانوالیاف هسته-پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$

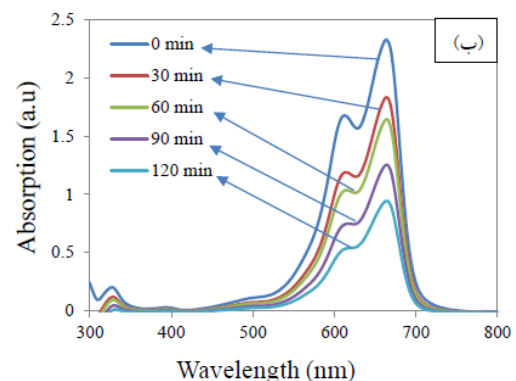
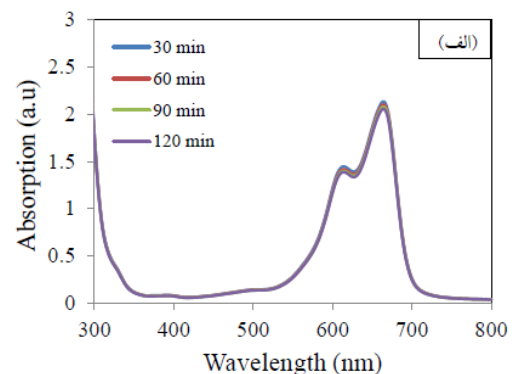


شکل ۵: تغییرات بیشینه جذب رنگ رودامین بی در الف) عدم حضور نانو الیاف ب) حضور نانوالیاف هسته-پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$

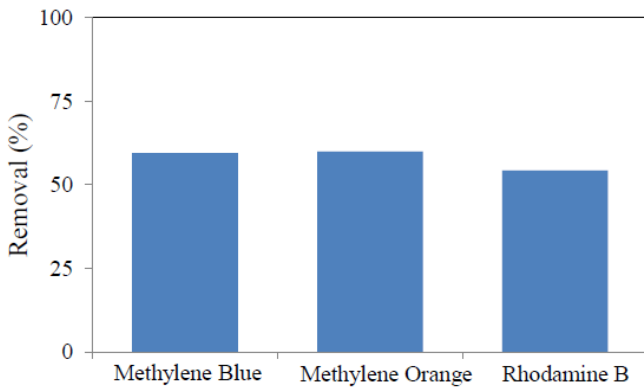
از نمودار شکل های ۵-۷ می‌توان نتیجه گرفت که نانوالیاف هسته-پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  ماده مناسبی برای تجزیه رنگ‌های رودامین بی، متیلن آبی و متیلن نارنجی است. همچنین، بر اساس این نمودارها بیشینه جذب آلاینده های رودامین بی، متیلن آبی و متیلن نارنجی به ترتیب در ۵۹۰، ۶۶۴ و ۴۶۵ نانومتر است که با افزایش زمان تابش نور فرابنفش بیشینه جذب آنها کاهش می‌یابد.

در ادامه، بررسی ویژگی فوتوکاتالیستی، برای نمایش کل نتایج به دست آمده از تاثیر افزودن نانوالیاف هسته-پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  بر مقدار فعالیت فوتوکاتالیستی در ناحیه نور فرابنفش به شکلی متفاوت، نمودار تغییرات غلظت را رسم می‌کنیم. در این نمودارها که در شکل ۸ به نمایش درآمده است،  $C_0$  غلظت اولیه محلول و  $C$  غلظت محلول در زمان  $t$  است. همچنین، فرمول ۱ درصد جذب نانوالیاف را نشان می‌دهد.

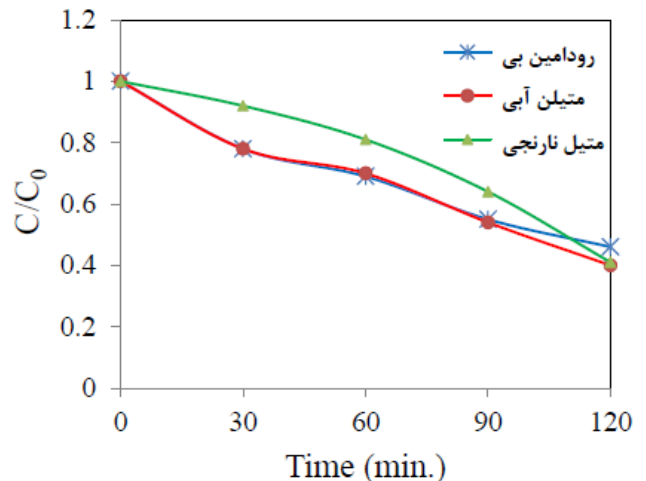
$$\eta = ((C_0 - C) / C_0) * 100 \quad (1)$$



شکل ۶: تغییرات بیشینه جذب رنگ متیلن آبی در الف) عدم حضور نانوالیاف ب) حضور نانوالیاف هسته-پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$



شکل ۱۰: درصد تجزیه فوتوکاتالیستی سه نوع رنگ آبی توسط نانوالیاف هسته-پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$



شکل ۸: نمودار تغییرات غلظت رنگ های رودامین بی، متیلن آبی و متیل نارنجی توسط نانوالیاف هسته-پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$

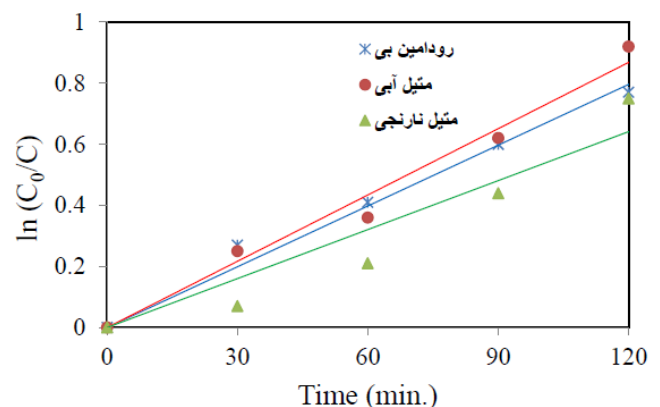
این نمودارها بیانگر این است که درصد تجزیه متیلن-آبی، متیلن نارنجی و رودامین بی به ترتیب ۵۹/۵، ۶۰/۰ و ۵۴/۳ است.

#### ۴. نتیجه گیری

هدف از این پژوهش، ساخت و مشخصه یابی نانوالیاف هسته-پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  به روش الکتروسیسی به منظور بررسی ویژگی فوتوکاتالیستی بوده است. آنالیز XRD نشان می دهد که نانوالیاف تولید شده پیش از عملیات حرارتی دارای ساختاری بی شکل هستند و پس از پخته شدن دارای ساختاری بلوری می شوند. با بهره گیری از آنالیز XRD از طریق شناسایی فاز بلوری ساختارهای تشکیل شده در طیف پراش نمونه پخته شده مشاهده شد که افزودن پوسته قلع اکسید به ساختار تیتانیم اکسید، سبب تغییر در فاز بلوری هر دو نمونه  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SnO}_2$  شده است.

پس از تایید تشکیل نانوالیاف ساخته شده با قطره ای در گستره مناسب که بوسیله تصویربرداری SEM تایید شد، چگونگی تشکیل نانوالیاف به صورت ساختار هسته-پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  با آنالیز TEM تایید شد، به طوری که این تصویربرداری نشان داد که نانوالیاف مورد نظر دارای ساختار هسته-پوسته هستند. فعالیت کاتالیستی این نانوالیاف بر سه آلاینده رودامین بی، متیلن آبی و متیل نارنجی تحت تابش یک لامپ UV انجام گرفت. براساس نتایج بدست آمده از نمودارهای فرابنفش-مرئی، بیشینه جذب آلاینده های رودامین بی، متیلن آبی و متیلن نارنجی به ترتیب در ۵۹۰، ۶۶۴ و ۴۶۵ نانومتر است که با افزایش زمان تابش نور

همچنین، به منظور مقایسه اطلاعات بدست آمده از عملکرد فوتوکاتالیستی نانوالیاف  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  ساخته شده، در شکل ۹، نمودارهای لگاریتمی شدت قله جذب رنگ در طی مدت تابش به مقدار اولیه آن در غیاب تابش برحسب مدت زمان قرارگیری در معرض تابش نور فرابنفش ترسیم شده است. همچنین، با استفاده از شیب نمودار لگاریتمی نسبت غلظتها برحسب زمان تابش، سرعت انجام واکنش تجزیه رنگ اندازه گیری شده است. بر این اساس سرعت واکنش تجزیه برای رنگ های متیلن آبی، متیلن نارنجی و رودامین بی به ترتیب  $۷۵ \times ۱۰^{-۴}$ ،  $۶۶ \times ۱۰^{-۴}$  و  $۶۴ \times ۱۰^{-۴} \text{ min}^{-۱}$  است.



شکل ۹: نمودار آهنگ تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ های رودامین بی، متیلن آبی و متیل نارنجی توسط نانوالیاف هسته-پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$

شکل ۱۰، تجزیه فوتوکاتالیستی سه نوع رنگ مذکور با یکدیگر مقایسه شده که نشان می دهد نانوالیاف هسته-پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  بر هر کدام از رنگ ها چقدر تاثیر گذار است.

improve the maintenance factor of lighting system,” Eng. Soc., 27, 42-49, 1998.

[7] B. Levy, W. Liu, S. E. Gilbert, “Directed Photocurrents in Nanostructured  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  Heterojunction Diodes,” J. Phys. Chem. B, 101, 1810-1816, 1997.

[8] T. R. N. Kutty, M. Avudathai, “Photocatalytic activity of tin-substituted  $\text{TiO}_2$  in visible light,” Chem. Phys. Lett., 163, 93-97, 1989.

[9] N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, J. Photochem. Photobiol. A, “Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors,” 85, 247-255, 1995.

[10] Z. Liu, X. Quan, H. Fu, X. Li, K. Yang, Appl. Catal. B, “Effect of embedded-silica on microstructure and photocatalytic activity of titania prepared by ultrasound-assisted hydrolysis,” 52, 33-40, 2004.

[11] E. Pakdel, W. A. Daoud, X. Wang, “Assimilating the photo-induced functions of  $\text{TiO}_2$ -based compounds in textiles: emphasis on the sol-gel process,” Textile Research Journal, 85(13), 1404-1428, 2015.

[12] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Chem. Rev. 1995, 95, 69.

[13] J.T. McCann, M. Marquez, Y. Xia, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 1436.

[14] S. Zhan, D. Chen, X. Jiao, C. Tao, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 11199.

[15] K. Zakrzewska and M. Radecka, “ $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  system for gas sensing—Photodegradation

فراینش، بیشینه جذب آنها کاهش یافت. در نهایت، نمودار تجزیه سه رنگ ذکر شده نشان می دهد که درصد تجزیه متیلن آبی، متیلن نارنجی و رودامین بی به ترتیب ۵۹/۵، ۶۰/۰ و ۵۴/۳ است که تایید می کند نانو الیاف هسته-پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  ماده مناسبی برای تجزیه رنگهای رودامین بی، متیلن آبی و متیلن نارنجی است.

## مراجع

[1] C. Yang, H. Fan, Y. Xi, J. Chen, Z. Li, “Effects of depositing temperatures on structure and optical properties of  $\text{TiO}_2$  film deposited by ion beam assisted electron beam evaporation,” Appl. Surf. Sci., 254, 2685-9, 2008.

[2] M. Mirjalili & L. Karimi, “Photocatalytic degradation of synthesized colorant stains on cotton fabric coated with nano  $\text{TiO}_2$ ,” Journal of Fiber Bioengineering and Informatics, 3(4), 208-215, 2011.

[3] A. P. S. Sawhney, B. Condon, K. V. Singh, S. S. Pang, G. Li, D. Hui, “Modern applications of nanotechnology in textiles,” Textile Research Journal, 78(8), 731-739, 2008.

[4] E. Kudlek, D. S. Vestri, S. Waclawek, V. V. T. padil, M. Stuchlik, L. Volesky, P. Kejzlar, M. Cernik, “ $\text{TiO}_2$  immobilised on biopolymer nanofibers for the removal of bisphenol a and diclofenac from water,” 24(3), 417-429, 2017.

[5] A.R. Rahmani, M.R. Samarghandi, M.T. Samadi, F. Nazemi, “Photocatalytic disinfection of coliform bacteria using UV/ $\text{TiO}_2$ ,” J. Res. Health. Sci. 9, 1-6, 2009.

[6] H. Honda, A. Ishizaki, R. Soma, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. Illum, “Application of photocatalytic reaction caused by  $\text{TiO}_2$  film to



- [24] A. A. Ashkarran, H. Hamidinezhad, H. Haddadi, M. Mahmoudi, "Double-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles as an efficient visible-light-active photocatalyst and antibacterial agent under solar simulated light" *Applied Surface Science* 301, 338-345.
- [25] A. A. Ashkarran, M. Fakhari, H. Hamidinezhad, H. Haddadi, M. R. Nourani, "TiO<sub>2</sub> nanoparticles immobilized on carbon nanotubes for enhanced visible-light photo-induced activity" *Journal of Materials Research and Technology* 4 (2), 126-132.
- of organic contaminants," *Thin Solid Films*, 515, 8332-8338, 2007.
- [16] X. Zhang, V. Thavasi, S. G. Mhaisalkar, S. Ramakrishn, "Novel hollow mesoporous 1D TiO<sub>2</sub> nanofibers as photovoltaic and photocatalytic materials" *Nanoscale*, 4, 1707-16, 2012.
- [17] M. Gulfam, M. L. Jong, K. Ji-eun, W. L. Dong, E. Lee, G. C. Bong, "Highly porous core-shell polymeric fiber network," *Langmuir*, 27, 10993-9, 2011.
- [18] D. Norris, M. M. Shaker, F. Ko, A. G. MacDiarmid, "Electrostatic fabrication of ultrafine conducting: polyaniline/polyethylene oxide blends," *Synth. Met.*, 114, 109-114, 2000.
- [19] M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendroff, "Nanostructured fibers via electrospinning," *Adv. Mater.* 13, 70-72, 2001.
- [20] Y. P. Neo, S. Ray, A. J. Easteal, M. G. Nikolaidis, S. Y. Quek, "Influence of solution and processing parameters towards the fabrication of electrospun zein fibers with sub-micron diameter," 109, 645-651, 2012.
- [21] C. Wang, C. Shao, L. Wang, L. Zhang, X. Li, Y. Liu, *J. Colloid Interface Sci.* 2009, 333, 242.
- [22] C. Wang, C. Shao, Y. Liu, L. Zhang, *Scr. Mater.* 2008, 59, 332.
- [23] A. Farhadi, M. R. Mohammadi, M. Ghorbani, "On the assessment of photocatalytic activity and charge carrier mechanism of TiO<sub>2</sub>@ SnO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles for water decontamination" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 338, 171-177, 2017.



# Fabrication and investigation of TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> core-shell nanofibers by electrospinning method and determination of its photocatalyst efficiency

N. Hosseinzadeh Sheikh Amirlou, H. Hamidinezhad\*, A. Ashkarran

Department of Physics, Faculty of Basic Science, University of Mazandaran, Babolsar

**Abstract:** The core-shell nanofibers consist of titanium dioxide and tin dioxide were fabricated by electrospinning method in order to enhance photocatalytic activity under ultraviolet (UV) irradiation. The morphology and microstructure of the produced nanofibers were investigated using scanning electron microscopy (SEM), transition electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). According to SEM images, the fabricated samples have core-shell TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> structures with diameters ranging from 120 to 70 nm. The XRD analyzes show that synthesized nanostructures have a crystalline dominant phase after thermal treatment. Furthermore, the results of ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy show that the changes in absorption peaks of Rhodamine b, Methylene blue and Methyl orange have been considerably reduced in presence of core-shell nanofibers TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>. These results confirm that the photocatalytic properties of nanofibers eventually led to a reduction in concentration of the model dye.

**Keywords:** Nanoparticles, electrospinning, nanofibers, core-shell structures, TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, photocatalyst activity.