

مقاله پژوهشی

سنتر، شناسایی و بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت SnO_2/ZnO پوشش دار شده با سالیسیلیک اسید

تکتم سیدی چوکانلو^۱، شکوفه آقاییگی^{۲*}، نسیمه ملاحسنی^۱ و فهیمه ابری نایی^۳

۱- گروه شیمی، واحد تهران شرق، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- گروه شیمی، دانشکده شیمی دارویی، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۳- گروه فیزیک، واحد تهران شرق، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۲/۰۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۴/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۴/۲۹

چکیده

در این تحقیق، ابتدا نانوکامپوزیت SnO_2/ZnO با روش سل-ژل تهیه و سپس با سالیسیلیک اسید پوشش داده شد. بررسی نتایج حاصل از تکنیک‌های XRD، FESEM، TEM و نشان داد که نانوذرات کروی شکل و دارای اندازه تقریباً ۳۰ nm هستند. پوشش دار شدن با سالیسیلیک اسید موجب کاهش باند گپ در نانوذرات $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Salicylic acid}$ نسبت به نانوکامپوزیت SnO_2/ZnO شده است. نتایج نشان داد که نانوذرات $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Salicylic acid}$ و نانوکامپوزیت SnO_2/ZnO به ترتیب پس از ۳۰ min تابش دهی قادر به تخریب ۹۰٪ و ۷۰٪ از رنگدانه کنگورد CR تحت نور UV هستند. همچنین مطالعات سینتیکی نشان داد که جذب رنگ CR توسط نانوذرات $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Salicylic acid}$ و SnO_2/ZnO ، از یک معادله شبه مرتبه اول پیروی می‌کند و ثابت سرعت (k) برای تخریب توسط این ذرات به ترتیب 0.0191 min^{-1} و 0.0091 min^{-1} محاسبه گردید. پوشش نانوکامپوزیت SnO_2/ZnO توسط سالیسیلیک اسید منجر به افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Salicylic acid}$ نسبت به SnO_2/ZnO بدون پوشش شده است. بنابراین، نانوذرات $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Salicylic acid}$ را می‌توان به عنوان یک کاتالیزور مناسب برای حذف رنگدانه CR از محلول آبی مطرح کرد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، SnO_2/ZnO ، سالیسیلیک اسید، فوتوکاتالیست، کنگورد.

۱- مقدمه

استفاده می‌کنند. در طی این فرآیندها، آب با مواد شیمیایی مختلف، رنگ‌ها و معرف‌ها خطرناک مخلوط و به پساب تبدیل می‌شود که به دلیل سمی بودن نمی‌تواند مستقیماً در محیط زیست تخلیه شود. فاضلاب‌های صنعتی شامل ترکیبات آلی کلردار، فنل‌ها، رنگ‌ها، فلزات سنگین (Cu، Cr، As)،

در دنیای صنعتی امروز، آلاینده‌های محیط زیست روز به روز در حال افزایش است. صنایع مختلف از آب برای اهدافی از قبیل تمیز کردن، عملیات حرارتی، رنگ‌آمیزی و حمل و نقل

* **عهده‌دار مکاتبات:** شکوفه آقاییگی

نشانی: تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، علوم پزشکی تهران، دانشکده شیمی دارویی، گروه شیمی

تلفن: ۰۲۱-۳۳۵۹۴۹۵۹، دورنگار: ۰۲۱-۳۳۵۸۴۰۱۱، پست الکترونیکی: saghabeygi@yahoo.com

با ZnO به منظور جداسازی بهتر بار و بهبود خواص فوتوکاتالیستی ZnO و SnO₂ موضوع بسیاری از گروه‌های تحقیقاتی بوده است.

در تحقیقی که توسط یانگ و همکارانش صورت گرفت نانوکامپوزیت SnO₂/ZnO با نسبت مولی Zn:Sn (۱:۲) و روش هم‌رسوبی تهیه گردید، سپس اثر فوتوکاتالیستی این کامپوزیت بر تخریب رنگدانه متیل اورانژ (MO) بررسی شد. نتایج نشان داد که این نانوکامپوزیت می‌تواند در حضور نور UV تقریباً ۶۰ درصد از این رنگدانه را بعد از گذشت ۱۰ min تخریب کند [۱۵]. کوژالوسای و همکارانش به بررسی اثرات فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت SnO₂/ZnO تهیه شده به روش هم‌رسوبی به منظور تخریب اسید اورانژ ۱۰ (AO 10) در حضور نور UV-A پرداختند. نتایج نشان داد که کامپوزیت SnO₂/ZnO نسبت به ZnO تجاری، TiO₂-P25 و TiO₂ (Merck) در pH=۱۲ و در حضور نور UV-A فعالیت فوتوکاتالیستی کارآمدتری دارد. در این تحقیق اثرات پارامترهای مختلف از جمله مقدار فتوکاتالیست، غلظت رنگدانه، pH اولیه بر روی تخریب فوتوکاتالیستی AO10 تجزیه و تحلیل شده که بیشترین درصد تخریب در حضور ۵ g/L فوتوکاتالیست، غلظت رنگدانه ۱۰^{-۴} M *۵ و pH=۱۲ بدست آمد. علاوه بر این مشخص شد که این کاتالیزور قابل بازیابی است [۱۶].

یو و همکاران نانوکامپوزیت‌های SnO₂/ZnO را با استفاده از روش هیدروترمال و به دنبال آن کلسیناسیون تهیه کردند. در این بررسی، درصد تخریب نوری متیلن بلو و آنتی بیوتیک‌های کینولون تحت تابش لامپ جیوه در حضور نانوکامپوزیت SnO₂/ZnO در مقایسه با ZnO و SnO₂ بسیار قابل توجه‌تر بود و نانوکامپوزیت‌های SnO₂/ZnO حدود ۹۶٪ از این ترکیبات را بعد از گذشت ۶۰ min تخریب کردند که این مقدار حدود ۲/۶۳ برابر بیشتر از نانوذرات ZnO بود [۱۷]. در تحقیقی دیگر توسط حامرونی و همکارانش از روش سنتز سل-ژل برای تهیه نانوکامپوزیت‌های اکسید فلزی نیمه هادی SnO₂/ZnO استفاده شده است. فعالیت فوتوکاتالیستی

Pb، Ni، Hg و غیره)، نمک‌ها، نفتالین، سموم دفع آفات و غیره است [۱،۲]. بنابراین، نیاز ویژه‌ای به ارائه راه‌حل برای از بین بردن این آلاینده‌ها از پساب‌های صنعتی به خاطر زندگی گیاهان، حیوانات و انسان‌ها وجود دارد. توسعه فناوری نانو راه‌حل امیدوار کننده‌ای برای فیلتر کردن، جذب و تخریب این آلاینده‌ها از آب و استفاده مجدد آن برای آبیاری یا کاربردهای صنعتی ارائه می‌دهد [۳،۴]. واکنش نوری یکی از این روش‌ها است که با استفاده از نوعی انرژی نور و ایجاد حفره و الکترون در محلول آبی منجر به تخریب آلاینده‌ها می‌شود [۵]. سرعت واکنش نوری را می‌توان با استفاده از یک ماده با شکاف باند مشخص افزایش داد که این واکنش را فوتوکاتالیست می‌نامند. نیمه هادی‌های مبتنی بر اکسید فلزی (MOS) به عنوان کاتالیزگر در واکنش‌های فوتوکاتالیستی استفاده شده‌اند که در تخریب رنگ‌های آلاینده از آب بسیار موثر بوده‌اند [۶،۷]. در طی فرآیند تابش، جفت الکترون/حفره (e/h) تولید شده که می‌تواند در هنگام واکنش با آب/هیدروکسیل و اکسیژن محلول رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید را تولید کنند. این رادیکال‌ها بطور غیرانتخابی بسیاری از آلاینده‌های آلی پایدار مانند شوینده‌ها، رنگ‌ها، آفت‌کش‌ها و ترکیبات آلی فرار را تحت تابش اشعه ماورا بنفش تخریب کنند. با این حال، سرعت ترکیب سریع جفت الکترون/حفره‌های حاصل، مانع تجاری‌سازی این فناوری می‌شود [۸،۹]. برای غلبه بر این مشکل یا کاهش ترکیب جفت الکترون/حفره‌ها در یک فرآیند فوتوکاتالیستی، در سال‌های اخیر از اتصال دو نیمه هادی با عرض شکاف باند مختلف استفاده شده است [۱۰،۱۱]. در این میان، کامپوزیت SnO₂/ZnO به دلیل حساسیت بالای فوتونی و پایداری شیمیایی و هزینه کم، به عنوان سیستم ارجح برای این نوع فرآیندها مطرح شده است [۱۲]. در کامپوزیت SnO₂/ZnO، الکترون‌های تولید شده توسط نور می‌توانند بر روی SnO₂ و حفره‌های ایجاد شده بر روی ZnO تجمع یابند که علت آن تشکیل هتروجانکشن در کامپوزیت SnO₂/ZnO است [۱۳،۱۴]. بنابراین، اتصال SnO₂

می تواند بطور قابل توجهی فعالیت تجزیه نوری را افزایش دهد [۲۱].

همانطور که قبلا اشاره شد، در سال های اخیر، برای غلبه بر مشکل ترکیب جفت الکترون/حفره ها در یک فرآیند فوتوکاتالیستی، از اتصال دو نیمه هادی با عرض شکاف باند مختلف استفاده شده است؛ که کامپوزیت SnO_2/ZnO به دلیل حساسیت بالای فوتونی و پایداری شیمیایی و هزینه کم، به عنوان سیستم ارجح برای این نوع فرآیندها مطرح شده است. علاوه بر این، پوشش دار کردن نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO با سالیسیلیک اسید موجب، افزایش خصوصیات سطحی و الکترونیکی، بهبود انتقال بار، کاهش باند گپ، افزایش گونه های اکسیژن سطحی و افزایش ظرفیت جذب نور در نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO می شود. بنابراین در این تحقیق، نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO تهیه شده به روش سل-ژل با سالیسیلیک اسید پوشش داده شد ($\text{ZnO}/\text{Salicylic}$ ، SnO_2/acid) و با تکنیک های FT-IR، UV-Vis، EDS، XRD، FESEM و TEM مورد شناسایی قرار گرفت. در نهایت نیز خواص فوتوکاتالیستی $\text{ZnO}/\text{Salicylic}$ و SnO_2/acid در تخریب رنگدانه کنگورد (CR) و در حضور نور UV در مقایسه بانانو کامپوزیت SnO_2/ZnO بررسی شد. تاکنون هیچ گزارشی از تهیه نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO پوشش دار شدن با سالیسیلیک اسید ارائه نشده است و این کار، اولین گزارش از تهیه و بررسی این نوع نانو ساختارها است.

۲- فعالیت های تجربی

در کار حاضر، برای تهیه ذرات SnO_2/acid $\text{ZnO}/\text{Salicylic}$ از کلرید روی (II) (ZnCl_2)، $M=136/31$ g/mol، (Merck)، کلرید قلع (II) دو آبه ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، $M=225/63$ g/mol، سود (Merck)، محلول آمونیاک (Merck/۲۵) و سالیسیلیک اسید (Merck) استفاده شده است. برای سنتز نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO از روش گزارش شده توسط قادری و همکارانش [۲۰] و از نانو ذرات SnO_2 استفاده

نمونه ها در تخریب ۴-نیتروفنول تحت نور UV مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانو کامپوزیت های SnO_2/ZnO نسبت به اکسیدهای خالص واکنش پذیری بالاتری دارند و به ویژه در نمونه ها با نسبت مولی $\text{ZnSn}_{0.05}$ بهترین نتیجه مشاهده شد [۱۸].

رشاد و همکارانش SnO_2 دوپ شده با ZnO را با استفاده از متانول به عنوان حلال آلی و به روش سولوترمال با موفقیت سنتز و اثر نسبت مولی ZnO/SnO_2 بر ساختار بلوری، خواص نوری و فوتوکاتالیستی بررسی کردند. نتایج نشان داد که بالاترین فعالیت فوتوکاتالیستی برای تجزیه نوری متیلن بلو در نمونه ها با نسبت مولی $\text{SnO}_2:0.7\text{ZnO}$ مشاهده شد. افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی ZnO/SnO_2 را می توان به جداسازی بار افزایش یافته ناشی از اتصال ZnO با SnO_2 با توجه به اختلاف انرژی بالقوه بین آنها نسبت داد [۱۹].

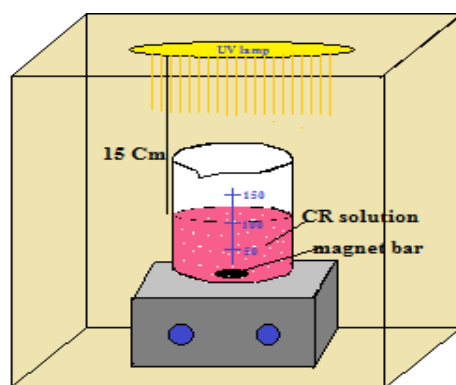
دامالا و همکارانش نانو کاتالیست های دو فازی ZnO/SnO_2 و $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ را با استفاده از اتیلن گلیکول (EG) به عنوان حلال و یک روش سولوترمال آسان تهیه و با تکنیک های مختلف ساختار، مورفولوژی و خصوصیات نوری آنها را مشخص کردند. در این تحقیق، نانو کامپوزیت های دو فازی نسبت به نانو ذرات خالص SnO_2 و ZnO فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری برای تخریب رنگ Acid Red-183 نشان دادند، که این امر عمدتاً به دلیل جداسازی بهتر بار، حداقل میزان ترکیب بار و ساختارهای نانو کاتالیست ها است [۲۰].

خدای و همکارانش به بررسی خواص فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت های SnO_2/ZnO پوشش دار شده با نانو کلینوپتیلولیت بر روی تخریب ترکیبات ۴-متیل بنزوئیک اسید (MBA) و ۲-کلرو-۵-نیترو بنزوئیک اسید (CNBA) تحت نور UV پرداختند. پارامترهای تجربی که تخریب را تحت تاثیر قرار می دهند در این بررسی بهینه سازی شد و مقادیر بهینه ۱ g/L فوتوکاتالیست، pH=۵ و ۵ mg/L از ترکیبات MBA و CNBA بدست آمد. نتایج این بررسی نشان داد که پوشش دار کردن نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO

لامپ یوی 11 (W, $\lambda=395$ nm) به مدت ۳۰ min تهییج شدند (شکل ۱). در نهایت غلظت CR باقیمانده با اندازه گیری جذب محلول ها به کمک دستگاه اسپکتروفتومتر در فواصل زمانی ۵ min تعیین گردید. درصد تخریب CR با استفاده از رابطه (۱) محاسبه گردید:

$$D (\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، C_0 و C_t به ترتیب غلظت رنگ CR قبل و بعد تابش در زمان t است. A_0 و A_t به ترتیب شدت جذب قبل و بعد تابش در زمان t است [۲۴].



شکل ۱: شماتیک روش تخریب فوتوکاتالیستی CR.

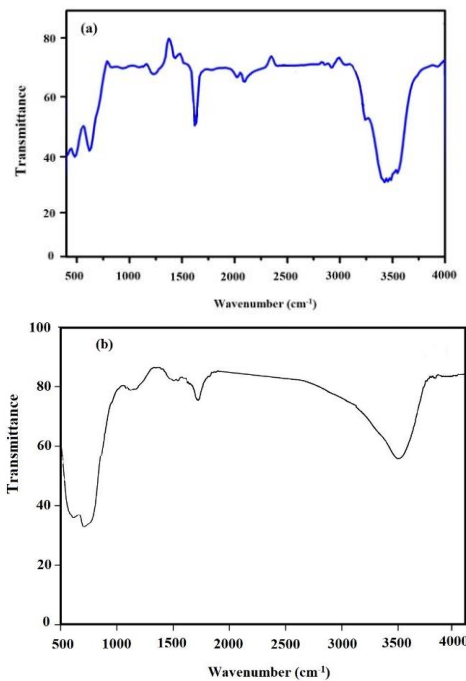
جهت شناسایی ترکیب فازی نانوذرات تهیه شده، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) آن ها با تهیه نمونه های پودری و با استفاده از دستگاه INEL ساخت فرانسه مدل EQUINOX3000 ثبت شده است. مطالعه و بررسی مورفولوژی نانوذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) شرکت MIRA3 مدل TESCAN و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Leo912 AB با شتاب دهنده ۱۰۰ kV انجام شد. بررسی خلوص نانوذرات با استفاده از طیف EDS و با دستگاه FESEM مجهز به آنالیز EDS بررسی شد. طیف های زیر قرمز نانوذرات با تهیه قرص KBr در دستگاه FT-IR8400-SHIMADZU ساخت ژاپن در ناحیه

شد. برای تهیه نانوذرات SnO_2 ابتدا ۲ g از نمک $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ را در ۱۰۰ ml آب مقطر حل کرده سپس به آن ۱ ml محلول آمونیاک (۲۵٪) به صورت قطره قطره تحت هم زدن شدید اضافه شد. به منظور حذف مولکول های آب، ژل های صاف شده حاصل در دمای 80°C به مدت ۲۴ h خشک گردید. سرانجام، پودر بدست آمده در دمای 550°C به مدت ۲ h کلسینه شد. در مرحله بعد برای تهیه نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO ، ۳/۱۰ g از نانوذرات SnO_2 در ۳۵ ml آب مقطر حل شده و محلول حاصل به مدت ۱۰ min در دمای 90°C هم خورد، سپس ۱ g از ZnCl_2 در همان دما به محلول اضافه گردید. در ادامه، ۳۵ ml از محلول آبی سود (۵ M) به صورت قطره قطره به محلول اضافه و ژل حاصل با استفاده از فیلتراسیون صاف و در دمای اتاق خشک گردید. سرانجام، برای تهیه نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO پودر بدست آمده در دمای 300°C به مدت ۳ h کلسینه شد [۲۲].

به منظور پوشش دار کردن نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO ، ابتدا محلول اشباع تهیه شده از سالیسیلیک اسید به مدت ۱۰ min در دمای 90°C هم خورد و سپس صاف گردید. به محلول صاف شده ۵/۱۰ g از نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO افزوده و به مدت ۲۴ h در دمای 90°C هم زده شد، رسوبات بدست آمده صاف و بعد از چندین بار شستشو با اتانول و آب توسط روش خشک کن تصعیدی (دمای -80°C) و فریزدرایر به مدت ۴۸ h خشک شد [۲۳].

برای بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی نانوذرات SnO_2/ZnO و نانو کامپوزیت $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Salicylic acid}$ رنگدانه CR به عنوان آلاینده محیط زیست الگو انتخاب شد. مقدار ۰/۱ g از کاتالیست ها به صورت جداگانه به ۱۰۰ ml محلول آبی CR با غلظت معین ۵۰ mg/L در pH=۸ اضافه شدند و سوسپانسیون های حاصل به مدت یک ساعت بر روی حمام التراسونیک (240 W, 35 kHz) و در محیط تاریک قرار گرفتند تا تمام سایت های فعال موجود در کاتالیست ها در تماس با محلول رنگدانه قرار گیرند. سپس نمونه ها تحت

1735 cm^{-1} و 2300 cm^{-1} ارتعاش کششی C=O در محدوده 1735 cm^{-1} مشاهده شده است [۲۷]. که حضور این ارتعاشات در طیف FT-IR نشان داد که سطح نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO به خوبی با سالیسیلیک اسید پوشش داده شده و باعث پایداری این نانوذرات شده است. ارتعاش های کششی O-Sn-O و Zn-O در گستره 633 و 484 cm^{-1} ظاهر شده اند که نسبت به طیف نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO (شکل ۳-b) به ترتیب 23 و 10 cm^{-1} به دلیل اتصال به سالیسیلیک اسید به سمت عدد موج های بالاتر شیفت داشته اند [۲۸].



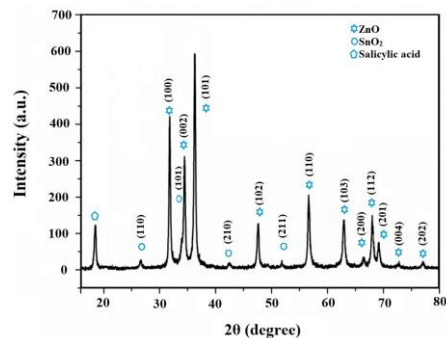
شکل ۳: الگوی FT-IR (a) نانوذرات $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Salicylic acid}$ و (b) نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO .

شکل ۴a طیف جذبی نانوذرات $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Salicylic acid}$ را نشان می دهد. باندهای جذبی در نواحی 235 nm و 370 nm به ترتیب به سالیسیلیک اسید و نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO مربوط است [۲۹، ۳۰]. جابه جا شدن پیک ها و تغییر در شدت آن ها از جمله عواملی هستند که وابسته به اندازه نانوذرات هستند، بنابراین ویژگی های نوری نانوذرات وابسته به اندازه نانوذرات است. نانوذرات بزرگتر پراکندگی بیشتری نشان می دهند و پیک های وسیع تری داشته و به سمت

$4000-400\text{ cm}^{-1}$ و طیف های جذبی ناحیه مرئی و فرابنفش نانوذرات با استفاده از دستگاه UV-Vis Spectrophotometer SHIMADZU ساخت ژاپن مدل ۲۵۵۰ ثبت گردید.

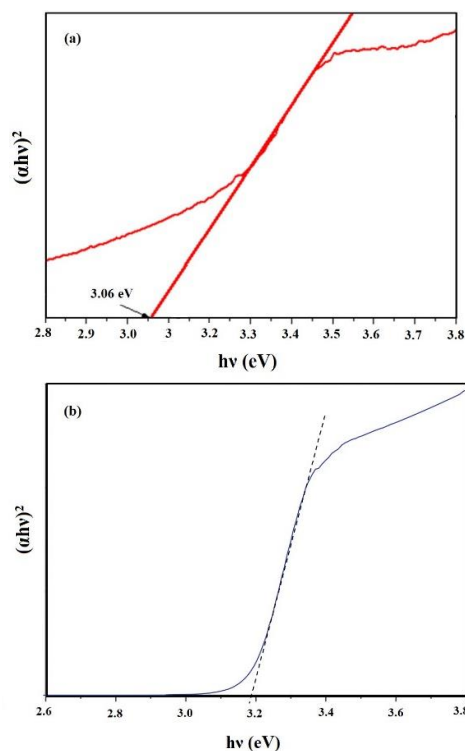
۳- نتایج و بحث

الگوی XRD نانوذرات $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Salicylic acid}$ در شکل ۲ نشان داده شده است. قله های مهم پراش با صفحه های انعکاسی (100) ، (101) ، (102) ، (110) ، (103) ، (200) ، (112) ، (201) ، (004) و (202) منطبق با ساختار کریستالی روتیل چهار ضلعی (شماره کارت ۱۴۴۵-۴۱) دی اکسید قلع و هگزاگونال (وورتزیت) اکسید روی (شماره کارت ۱۳۹۷-۸۹) مطابقت دارند [۲۵]. قله ظاهر شده در 2θ برابر با $17/23^\circ$ مرتبط با ساختار کریستالی سالیسیلیک اسید است [۲۶]. اندازه متوسط نانو کامپوزیت $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Salicylic acid}$ با استفاده از معادله دبای شرر 30 nm از قله پراش (101) محاسبه گردید. همانطور که مشاهده می شود الگوی پراش اشعه ایکس با کیفیت کریستالی مناسب بدست آمده است.



شکل ۲: الگوی XRD نانوذرات $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Salicylic acid}$.

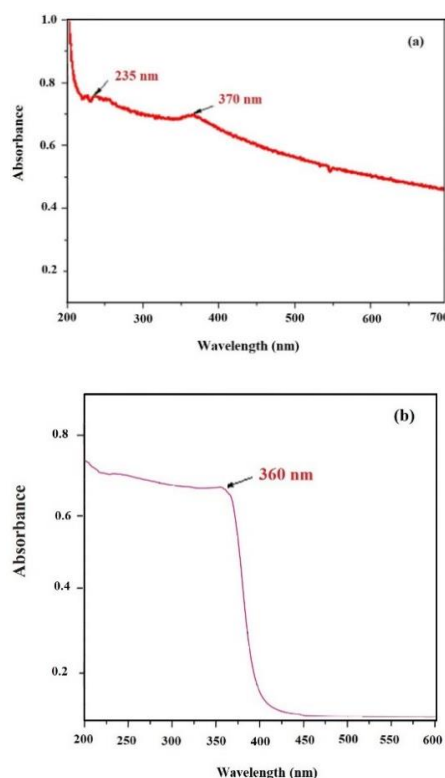
طیف FT-IR نانو کامپوزیت $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Salicylic acid}$ در شکل ۳-a نشان داده شده است. برای مولکول سالیسیلیک اسید موجود در ساختار نانو کامپوزیت $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Salicylic acid}$ ارتعاش کششی O-H به صورت نوار پهنی در محدوده عدد موجی 3460 cm^{-1} ارتعاش های کششی نامتقارن و متقارن گروه متیل (CH_2) در ناحیه 2915 و



شکل ۵: نمودار باند گپ (a) نانوذرات $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Salicylic acid}$ و (b) نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO .

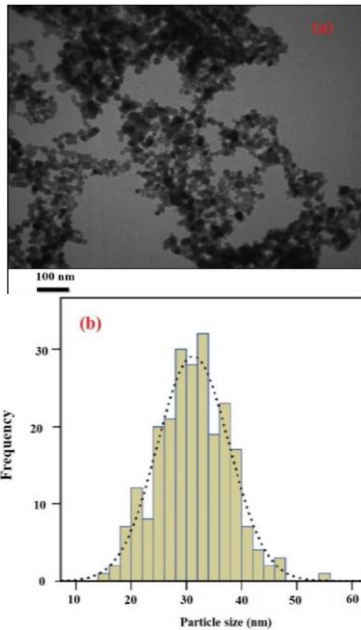
باند گپ نسبت به نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO بدون پوشش شده است. به منظور تعیین مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Salicylic acid}$ تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده گردید (شکل ۶a و شکل ۷a). تصاویر نشان داد که ذرات تقریباً کروی شکل بوده و توزیع اندازه آنها نسبتاً باریک است و از آنجائیکه دمای کلسیناسیون در روش تهیه نانوذرات بالا بوده است ذرات تجمع یافته‌اند. همچنین در تصویر TEM هسته‌های سیاه رنگ در میان پوسته شفاف به وضوح قابل مشاهده است. میانگین اندازه ذرات تهیه شده به کمک نرم‌افزار آزمون تصاویر متالوگرافی (Image J) بطور تقریبی ۳۴ nm بدست آمد (شکل‌های ۶b و ۷b).

طول موج بلندتر تغییر می‌یابد [۳۱]. باند جذبی نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO (شکل ۴b) هنگام اتصال به سالیسیلیک اسید ۱۰ nm به سمت طول موج‌های بالاتر شیفت پیدا کرده است که نشان می‌دهد اندازه نانوذرات SnO_2/ZnO هنگام پوشش با سالیسیلیک اسید افزایش یافته است.

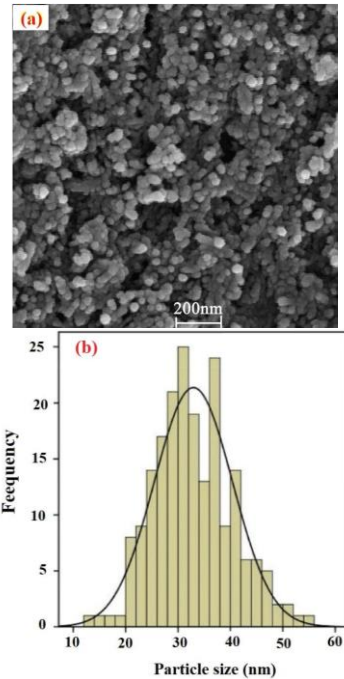


شکل ۴: طیف جذبی، (a) نانوذرات $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Salicylic acid}$ و (b) نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO .

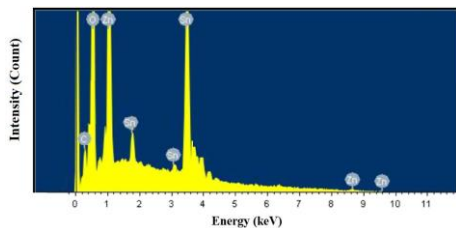
گاف انرژی نانوذرات $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Salicylic acid}$ و نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO از نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای ضریب جذب α که مربوط به باند گپ است مقدار ۳/۰۶ و ۳/۱۹ eV برآورد شده است (شکل ۵). همانطور که مشاهده می‌شود، افزایش اندازه نانوذرات در SnO_2/ZnO هنگام پوشش با سالیسیلیک اسید منجر به کاهش در مقدار



شکل ۷: (a) تصویر TEM نانوذرات SnO₂/ZnO/Salicylic acid و (b) هیستوگرام اندازه ذرات SnO₂/ZnO/Salicylic acid



شکل ۸: (a) تصویر FESEM نانوذرات SnO₂/ZnO/Salicylic acid و (b) هیستوگرام اندازه ذرات SnO₂/ZnO/Salicylic acid



شکل ۹: طیف EDS نانوذرات SnO₂/ZnO/Salicylic acid

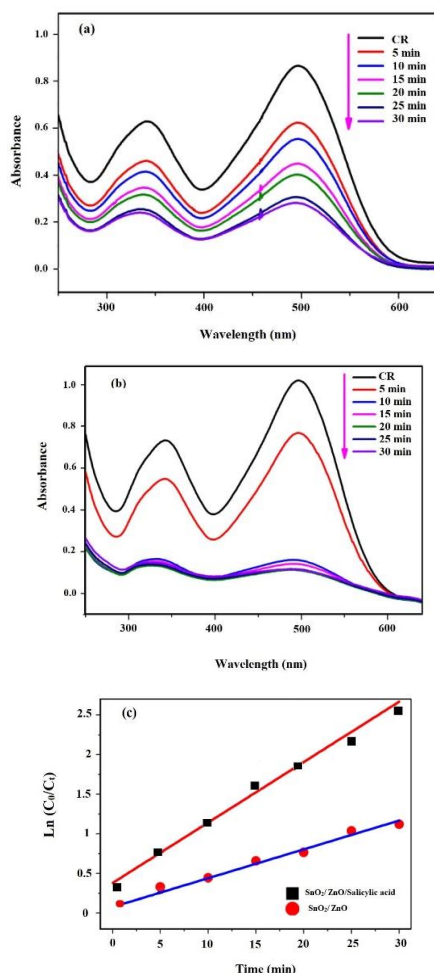
در شکل ۸ طیف EDS نشان داده شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که نانو کامپوزیت از عناصر Zn، Sn، C و O تشکیل شده است. درصد اتمی عناصر قلع، روی، کربن و اکسیژن به ترتیب ۴۳/۲۸، ۲۵/۲۷، ۱۳/۱۲، ۱۸/۳۳ می‌باشد.

به منظور ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات SnO₂/ZnO/Salicylic acid از رنگدانه CR به دلیل کاربردهای گسترده در صنایع نساجی و کاغذ، به عنوان آلاینده آب استفاده شد [۳۲]. تخریب فوتوکاتالیستی از کاهش شدت جذب محلول CR با غلظت اولیه ۵۰ mg/L در طول موج ۴۹۷ nm برآورد شد (شکل ۹a و ۹b). بر طبق معادله ۱ درصد تخریب فوتوکاتالیستی CR توسط نانوذرات SnO₂/ZnO/Salicylic acid و نانو کامپوزیت SnO₂/ZnO حضور نور UV به ترتیب مقدار ۹۰ و ۷۰٪ محاسبه شد.

تخریب فوتوکاتالیستی CR می‌تواند به صورت یک واکنش شبه مرتبه اول $[\ln(C_t/C_0)=kt]$ در نظر گرفته شود، که در آن

C_t غلظت CR در زمان تابش t و C_0 غلظت اولیه CR است [۳۳]. ثابت سرعت (k) برای این تخریب از شیب نمودار $\ln(C_t/C_0)$ بر حسب زمان تابش (t) به ترتیب 0.191 min^{-1} و 0.091 min^{-1} برای نانوذرات SnO₂/ZnO/Salicylic acid و نانو کامپوزیت SnO₂/ZnO محاسبه گردید (شکل ۹c). نتایج نشان داد که پوشش دار کردن نانو کامپوزیت SnO₂/ZnO موجب افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود. دلیل آن این است که پوشش دار کردن نانو کامپوزیت SnO₂/ZnO با سالیسیلیک اسید موجب، افزایش خصوصیات سطحی و الکترونیکی، بهبود انتقال بار، کاهش باند گپ،

بعد از گذشت ۶۰ min تخریب کردند که این مقدار حدود ۲/۶۳ برابر بیشتر از نانوذرات ZnO بود [۱۷].



شکل ۹: طیف‌های جذبی تخریب محلول آبی CR در زمان‌های متفاوت تحت تابش نور UV در حضور، (a) نانوکامپوزیت ZnO/SnO₂، (b) نانوذرات ZnO/SnO₂/Salicylic acid و (c) نمودار سینتیک تخریب فوتوکاتالیستی CR در زمان‌های مختلف تابش.

رشد و همکارانش SnO₂ دوپ شده با ZnO را با استفاده از متانول به عنوان حلال آلی و به روش سولوترمال سنتز و اثر نسبت مولی ZnO/SnO₂ بر ساختار بلوری، خواص نوری و فوتوکاتالیستی بررسی کردند. نتایج نشان داد که بالاترین فعالیت فوتوکاتالیستی برای تجزیه نوری متیلن بلو در نمونه‌ها با نسبت مولی 0.3ZnO:0.7SnO₂، اندازه حدود ۱۹ nm و باند گپ ۳/۳۳ eV مشاهده شد. مقدار درصد تخریب بعد از گذشت ۲۴۰ min مقدار بیش از ۹۰ درصد بدست آمد [۱۹].

افزایش گونه‌های اکسیژن سطحی و افزایش ظرفیت جذب نور در نانوکامپوزیت SnO₂/ZnO می‌شود [۳۴]. که در ادامه به مقایسه این نتایج با گزارش‌هایی که در زمینه فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های SnO₂/ZnO بدون پوشش در تخریب رنگدانه‌های آلی ارائه شده خواهیم پرداخت. در مقاله‌ای که توسط یانگ و همکارانش صورت گرفت به بررسی تاثیر نسبت مولی و دمای کلسیناسیون بر خاصیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت SnO₂/ZnO پرداختند. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت SnO₂/ZnO با نسبت‌های مولی Zn:Sn (۲:۱)، دمای کلسیناسیون ۷۰۰ °C و اندازه ذرات حدود ۲۰ nm بیشترین خاصیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان دادند و این نانوذرات در حضور نور UV تقریباً ۶۰ درصد از رنگدانه متیلن اورانژ را بعد از گذشت ۱۰۰ min تخریب کردند [۱۵].

کوژالوسای و همکارانش به بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت SnO₂/ZnO تهیه شده به روش هم‌رسوبی و بررسی اثرات پارامترهای مختلف از جمله مقدار فتوکاتالیست، غلظت رنگدانه، pH اولیه بر روی تخریب فوتوکاتالیستی رنگ اسید اورانژ ۱۰ (AO 10) در حضور نور UV-A پرداختند. نتایج نشان داد که کامپوزیت SnO₂/ZnO قادر به تخریب ۶۰ درصد از رنگدانه AO 10 بعد از گذشت ۱۰۰ min در شرایط بهینه مقدار ۵ g/L فوتوکاتالیست، غلظت رنگدانه ۱۰^{-۴} M و pH=۱۲ است.

علاوه بر این مشخص شد که این کاتالیزور نسبت به ZnO تجاری، TiO₂-P25 و TiO₂ (Merck) در حضور نور UV-A فعالیت فوتوکاتالیستی کارآمدتری دارد و قابل بازیابی است [۱۶]. یو و همکاران نانوکامپوزیت‌های SnO₂/ZnO را با استفاده از روش هیدروترمال و به دنبال آن کلسیناسیون تهیه کردند. در این بررسی، درصد تخریب نوری رنگدانه متیلن بلو تحت تابش لامپ جیوه در حضور نانوکامپوزیت SnO₂/ZnO در مقایسه با ZnO و SnO₂ بسیار قابل توجه‌تر بود و نانوکامپوزیت‌های SnO₂/ZnO حدود ۹۶٪ از این ترکیبات را

کاتالیزور مناسب برای حذف رنگدانه CR از محلول آبی نام برد.

سپاسگزاری

این مقاله مستخرج از رساله دکتری شیمی معدنی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شرق است. بدینوسیله از حمایت‌های معنوی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شرق تشکر می‌شود.

مراجع

- [1] S. Giannakis, K.Y. Lin, F. Ghanbari, *Chemical Engineering Journal*, **406**, 2020, 127083.
- [2] B. Nikraves, A. Shomalnasab, A. Nayyer, N. Aghababaei, R. Zarebi, F. Ghanbari, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, 2020, 104244.
- [3] J.A. Garrido-Cardenas, B. Esteban-Garcia, A. Aguera, J.A. Sánchez-Perez, F. Manzano-Agugliaro, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **17**, 2020, 170.
- [4] D. Jassby, T.Y. Cath, H. Buisson, *Nature Nanotechnology*, **13**, 2018, 670.
- [5] M. Karami, M. Ghanbari, O. Amiri, M. Salavati-Niasari, *Separation and Purification Technology*, **253**, 2020, 117526.
- [6] R. Molinari, C. Lavorato, P. Argurio, *Catalysts*, **10**, 2020, 1334.
- [7] C.M. Ma, G.B. Hong, S.C. Lee, *Catalysts*, **20**, 2020, 792.
- [8] J. Li, Y. Xu, Z. Ding, A.H. Mahadi, Y. Zhao, Y.F. Song, *Chemical Engineering Journal*, **388**, 2020, 124248.
- [9] F. Parrino, S. Livraghi, E. Giamello, R. Ceccato, L. Palmisano, *ACS Catalysis*, **10**, 2020, 7922.
- [10] S. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, *Journal of Environmental Sciences*, **65**, 2018, 201.
- [11] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, A. Al-Ghamdi, *Advanced Materials*, **29**, 2017, 160.
- [12] S.P. Vattikuti, P.A.K. Reddy, J. Shim, C. Byon, *ACS omega*, **3**, 2018, 7587.
- [13] T.Y. Lai, T.H. Fang, Y.J. Hsiao, C.A. Chan, *Vacuum*, **166**, 2019, 155.
- [14] M.T. Uddin, M.E. Hoque, M.C. Bhoumick, *RSC Advances*, **10**, 2020, 23554.
- [15] Z. Yang, L. Lv, Y. Dai, Z. Xv, D. Qian, *Applied Surface Science*, **256**, 2010, 2898.
- [16] V. Kuzhalosai, B. Subash, A. Senthilraja, P. Dhatsanamurthi, M. Shanthi, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **115**, 2013, 876.
- [17] Y. Yu, B. Yao, B. Cao, W. Ma, *Photochemistry and Photobiology*, **95**, 2019, 1131.
- [18] A. Hamrouni, N. Moussa, F. Parrino, A. Di Paola, A. Houas, L. Palmisano, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **390**, 2014, 133.
- [19] M.M. Rashad, A.A. Ismail, I. Osama, I.A. Ibrahim, A.H.T. Kandil, *Arabian Journal of Chemistry*, **7**, 2014, 71.
- [20] P. Dammala, J. Machado, B. Rani, S. Murali, S. Devi, M. Niraj Luwang, N.K. Sahu, *Nano-Structures & Nano-Objects*, **18**, 2019, 100292.
- [21] Z. Khodami, A. Nezamzadeh-Ejehieh, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **409**, 2015, 59.

دامالا و همکارانش نانو کاتالیست‌های دوفازی ZnO/SnO_2 و Zn_2SnO_4/SnO_2 را با استفاده از اتیلن گلیکول (EG) به عنوان حلال و یک روش سولوترمال آسان تهیه کردند. در این تحقیق، نانوذرات تجمع یافته Zn_2SnO_4/SnO_2 با متوسط اندازه ذرات تقریباً ۷ nm نسبت به ZnO/SnO_2 و نانوذرات خالص ZnO و SnO_2 فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری برای تخریب رنگ Acid Red-183 نشان دادند، که این نانوذرات قادر به تخریب ۹۱ درصد از رنگ Acid Red-183 بعد از گذشت ۸۰ min در حضور نور UV بودند [۲۰].

۴- نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی، ابتدا نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO با روش سل-ژل تهیه و سپس با سالیسیلیک اسید پوشش داده شد ($SnO_2/ZnO/Salicylic\ acid$). نتایج FT-IR و XRD نشان داد که نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO با موفقیت توسط سالیسیلیک اسید پوشش داده شده است. بررسی نتایج حاصل از XRD، FESEM و TEM مویید این است که نانوذرات کروی شکل و دارای اندازه تقریباً ۳۰ نانومتر هستند. مقدار باندگپ نانوذرات $SnO_2/ZnO/Salicylic\ acid$ و نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO از طیف UV-Vis به ترتیب مقدار ۳/۰۶ و ۳/۱۹ eV محاسبه گردید، که نشان داد پوشش دار شدن با سالیسیلیک اسید موجب کاهش باندگپ در نانوذرات $SnO_2/ZnO/Salicylic\ acid$ نسبت به نانوکامپوزیت SnO_2/ZnO می‌شود. در ادامه، فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات $SnO_2/ZnO/Salicylic\ acid$ و نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO در تخریب رنگ کنگورد (CR) مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج تخریب CR، درصد تخریب فوتوکاتالیستی با مقدار کم کاتالیزور (۰/۱ g) و استفاده از منبع تابش اشعه UV ضعیف (۱۱ W) و بعد از گذشت ۳۰ min تابش‌دهی برای نانوذرات $SnO_2/ZnO/Salicylic\ acid$ و نانو کامپوزیت SnO_2/ZnO به ترتیب ۹۰ و ۷۰٪ محاسبه گردید. از این‌رو، نانوذرات $SnO_2/ZnO/Salicylic\ acid$ را می‌توان به عنوان یک

- [28] C. Jin, C. Ge, Z. Jian, Y. Wei, *Nanoscale Research Letters*, **11**, 2016, 1.
- [29] Z.Q. Liu, L.X. Ding, Z.L. Wang, Y.C. Mao, S.L. Xie, Y.M. Zhang, G.R. Li, Y.X. Tong, *Crystal Engineering Communication*, **14**, 2012, 2289.
- [30] M. Trivedi, A. Branton, D. Trivedi, H. Shettigar, K. Bairwa, *Natural Products Chemistry and Research*, **5**, 2015, 33.
- [31] H.C. Lau, M. Yu, Q.P. Nguyen, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **157**, 2017, 1160.
- [32] S. Benkhaya, S. Mrabet, A. El-Harfi, *Inorganic Chemistry Communications*, **115**, 2020, 107891.
- [33] D. Liu, J. Zhou, J. Wang, R. Tian, X. Li, E. Nie, X. Piao, Z. Sun, *Chemical Engineering Journal*, **344**, 2018, 332.
- [34] P.S. Chauhan, R. Kant, A. Rai, A. Gupta, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **89**, 2019, 6.
- [22] A. Ghaderi, S. Abbasi, F. Farahbod, *Iranian Journal of Chemical Engineering*, **12**, 2015, 96.
- [23] M.F. Nsib, A. Maayoufi, N. Moussa, N. Tarhouni, A. Massouri, A. Houas, Y. Chevalier, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **251**, 2013, 10.
- [24] M. Hakimi, M. Alikhani, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **30**, 2020, 504.
- [25] P. Pascariu, C. Cojocaru, N. Olaru, A. Airinei, *Physica Status Solidi*, **256**, 2019, 1800474.
- [26] M.A. Elbagerma, H. G. Edwards, T. Munshi, M. Hargreaves, P. Matousek, I. J. Scowen, *Crystal Growth and Design*, **10**, 2010, 2360.
- [27] M.H. Sayadi, S. Sobhani, H. Shekari, *Journal of Cleaner Production*, **232**, 2019, 127.