

بررسی حفاظت در برابر پرتو فرابنفش پارچه پنبه‌ای پوشش داده شده با نانو ذرات اکسید روی آلاینده شده با کربن سنتز شده از طریق پیرولیز مستقیم چارچوب فلزی-آلی و فعالیت

فوتوکاتالیستی نانو ذرات سنتز شده

رویا محمدی پور ندوشن^{۱*}، شهلا شکرریز^{۱*}، زهرا شریعتی نیا^{۲*}، مجید منتظر^۴

۱- پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

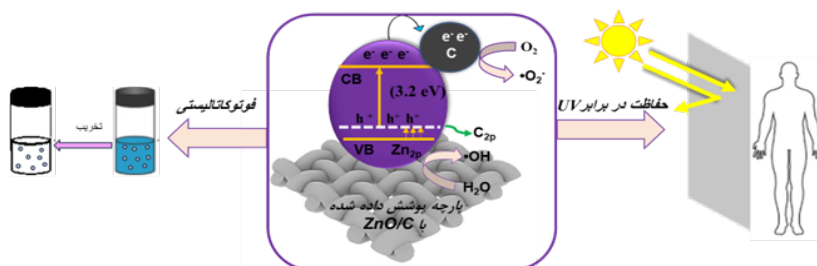
۲- دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳- گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۴- دانشکده نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

در این پژوهش، پتانسیل استفاده از چارچوب فلزی-آلی بر پایه اکسید روی کربونیزه شده تحت اتمسفر هوا به منظور سنتز نانوذرات اکسیدروی آلاینده شده با کربن جهت ایجاد پارچه با ویژگی حفاظت در برابر پرتو فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج طیف سنجی پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و آنالیز عنصری نشان داد که پوشش نانوذرات اکسید روی بر سطح پارچه پنبه‌ای به خوبی انجام گرفته است. حفاظت در برابر پرتو فرابنفش پارچه پوشش داده شده توسط تغییر رنگ پارچه رنگرزی شده با متیلن بلو در معرض نور UV با استفاده از اسپکتروفوتومتر، همچنین اثر فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی آلاینده شده با کربن تحت تابش نور خورشید مورد ارزیابی قرار گرفت. در مقایسه با پارچه خام، پارچه پوشش داده شده حفاظت UV بالاتری نشان داد. همچنین، تجزیه متیلن بلو حدود ۹۸٪ در بازه زمانی ۴۵ دقیقه توسط نانوذرات اکسید روی آلاینده شده با کربن حاصل شد. نتایج نشان داد که پارچه پوشش داده شده با اکسید روی آلاینده شده با کربن سنتز شده از طریق پیرولیز مستقیم چارچوب فلزی-آلی دارای پتانسیل بالقوه جهت ایجاد حفاظت در برابر پرتو فرابنفش است و می‌تواند در منسوجات محافظ پیشرفته مورد استفاده قرار گیرد. همچنین، نانوذرات اکسید روی سنتز شده می‌تواند به طور موثری در تصفیه پساب و کاربرد های زیست محیطی به کار گرفته شود.

چکیده



اکسید روی آلاینده شده با کربن، چارچوب فلزی-آلی، پارچه پنبه، حفاظت در برابر پرتو فرابنفش، فعالیت فوتوکاتالیستی

واژگان کلیدی



AMNC

Studying the UV protection of the cotton fabric coated with MOF-derived C@ZnO and photocatalytic activity of synthesized nanoparticles

Roya Mohammadipour Nodoushan^{1,2}, Shahla Shekarriz^{1,*}, Zahra Shariatinia^{3,*},
Majid Montazar⁵

1- Color & Polymer Research Center, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

2- Department of Polymer and color Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

3- Department of Chemical, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

4- Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

In this research, the potential of using the carbonization of Zn based metal-organic framework under air atmosphere to synthesized C doped zinc oxide nanoparticles to create a fabric with UV protection was investigated. The results of X-ray diffraction spectroscopy, field emission scanning electron microscopy and elemental analysis showed that the coating of zinc oxide nanoparticles on the cotton fabric was successfully done. UV protection of the coated fabric were evaluated by changing the color of Methylene Blue exposed to UV light using a spectrophotometer. Compared to the raw fabric, the coated fabric showed higher UV protection. About 98% decomposition of Methylene blue was achieved in 45 min by ZnO doped with carbon. The results showed that the fabric coated with zinc oxide synthesized through the direct pyrolysis of metal-organic framework has the potential to provide protection against ultraviolet irradiation and can be used in advanced protective textiles. Also, synthesized zinc oxide nanoparticles can be effectively used in wastewater treatment and environmental applications.

Keywords

C-doped ZnO, Metal-organic framework, cotton fabric, UV protection, photocatalytic activity

۱- مقدمه

تولید منسوجات با ویژگی حفاظت در برابر پرتو فرابنفش یک موضوع قابل توجه در صنعت نساجی است. پرتو فرابنفش^۱ اثرات مخرب قابل توجهی بر زندگی و محیط زیست دارد. اشعه منتقل شده می‌تواند با پوست تماس پیدا کند و باعث آسیب‌های پوستی مانند پیری، آفتاب سوختگی، قرمزی پوست، آکنه، و حتی سرطان زایی شود [۱]. توسعه مواد محافظ UV اهمیت زیادی در جامعه دارد. نانو ذرات اکسید روی^۲ به عنوان مواد انسداد کننده UV به ویژه در ناحیه UV-A شناخته شده‌اند. با این حال اکسید روی به دلیل شکاف باند وسیع تنها کسر کوچکی از طیف انرژی خورشید را پاسخ می‌دهد. یکی از اهداف جهت بهبود پاسخ نوری اکسید روی، افزایش فعالیت نوری توسط آلاییده کردن^۳ با اتم‌های خاص می‌باشد [۲]. اخیراً، نانوذرات آلاییده شده با فلزات نظیر نقره، مس، طلا و لیتیم مورد تحقیق قرار گرفته‌اند [۳]. عوض پور و همکارانش نانوکامپوزیت Ag/ZnO را به منظور ایجاد پارچه پنبه‌ای چندمنظوره با ویژگی‌های خودتمیزشوندگی، ضدباکتری و انسداد UV تهیه کردند. نتایج نشان داد که اضافه کردن نقره به اکسید روی سبب بهبود خواص می‌شود [۴]. با این حال آلاییده کردن فلزات دارای معایبی نظیر ناپایداری حرارتی، رنگ عمیق و سمیت می‌باشند که در حوزه نساجی، آرایشی بهداشتی و پزشکی مناسب نمی‌باشند. بنابراین آلاییده کردن با نافلزات نظیر کربن و نیتروژن به منظور بهبود پاسخ نوری اکسید روی نیاز است. زنگ^۴ و همکارانش نشان دادند که پارچه پنبه‌ای پوشش داده با اکسید روی آلاییده شده با نیتروژن باعث بهبود توانایی حفاظت UV می‌شود [۵].

در میان فوتوکاتالیست‌های مختلف، نانو ذرات اکسید روی به دلیل ارزان بودن، عدم سمیت و زیست سازگاری بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. با این حال، این نانو ذرات به دلیل شکاف باند^۵ بزرگ (۳,۲۷ eV) فقط می‌توانند بخش کوچکی از انرژی خورشید (۳-۵٪) در ناحیه فرابنفش را به کار گیرند و بازترکیب سریع جفت الکترون-حفره اتفاق می‌افتد. روش‌های مختلفی نظیر جفت کردن با نیمه رساناها، آلاییده کردن فلزات و نافلزات و استفاده از قالب^۶ جهت حل مشکلات ذکر شده در بالا به کار گرفته شده است [۶]. مانا^۷ و همکارانش نانوساختار Ag@ZnO با

ویژگی خودتمیزشوندگی فوتوکاتالیستی روی پارچه پنبه‌ای پوشش دادند [۷]. نوذری^۸ و همکارانش نانو پوشش‌های ZnO@SiO_۲ روی پارچه پلی استر جهت بهبود خواص فوتوکاتالیستی و آنتی باکتریال ایجاد کردند [۸]. در میان روش‌های ذکر شده، استفاده از قالب فداشونده با کمک چارچوب‌های فلزی-آلی^۹ جهت سنتز نانو ذرات اکسید روی مشتق شده از چارچوب چوب فلزی-آلی می‌تواند به طور موثری مشکل به کارگیری کم نور مرئی و بازترکیبی سریع جفت الکترون-حفره را برطرف کند. در طی کربونیزه کردن چارچوب فلزی-آلی در دمای بالا، کربن حاصل و در شبکه اکسید روی پخش می‌شود که سبب تنظیم شکاف باند اکسید روی می‌شود [۹، ۱۰]. زنگ^{۱۰} و همکارانش اکسید روی آلاییده شده کربن توسط پیرولیز چارچوب آلاییده فلزی تحت اتمسفر هوا به منظور بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی سنتز کردند [۱۱]. هوو^{۱۱} و همکارانش به منظور بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی، نانوکامپوزیت C/ZnO را توسط کلسینه کردن پیش ماده چارچوب فلزی-آلی تحت اتمسفر نیتروژن در دماهای مختلف سنتز کردند. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت تهیه شده در دمای ۶۵۰ °C بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را دارد [۱۲].

در مطالعه حاضر نانوذرات اکسید روی آلاییده شده با کربن توسط پیرولیز مستقیم چارچوب فلزی-آلی بر پایه فلز روی به عنوان قالب سنتز شدند و روی پارچه پنبه‌ای به روش پد-خشک-پخت جهت بهبود حفاظت در برابر پرتو فرابنفش پوشش داده شدند که تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است. همچنین اثر فوتوکاتالیستی نانو ذرات اکسید روی آلاییده شده با کربن تحت تابش نور خورشید مورد بررسی قرار گرفت.

۲- تجربی

۲-۱- مواد

پارچه ۱۰۰٪ پنبه شستشو داده شده و سفیدگری شده با وزن ۲۵۲ g/cm^۲ تراکم پودری ۲۲ yarn/cm و تراکم تار ۳۲ yarn/cm از شرکت یزدبافت تهیه گردید و به عنوان بستر استفاده شد. ۱-۴ بنزن دی کربوکسیلات (BDC)، روی نترات هگزا هیدرات (Zn(NO_۳)_۲·6H_۲O)، دی متیل فرمامید (DMF)، کلروفرم (CHCl_۳)، متیلن بلو (MB) از شرکت مرک خریداری شد.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱ تجهیزات

ساختار کریستالی نانوذرات اکسید روی دپ شده با

- 1- Ultraviolet (UV)
- 2- ZnO
- 3- Doping
- 4- Zheng
- 5- Band gap
- 6- Template
- 7- Manna

8- Nozari
9- MOF
10- Zhang
11- Hu

دمای °C ۱۳۰ به مدت ۵ دقیقه پخت شد. در نهایت به مدت ۳۰ دقیقه در آب مقطر شستشو داده شد. روند تهیه نانوذرات C/ZnO و پارچه پوشش داده شده با C/ZnO در شکل نشان داده شده است.

۲-۲-۵- بررسی محافظت در برابر پرتو فرابنفش

به منظور ارزیابی خاصیت در برابر پرتو فرابنفش، پارچه خام و پارچه پوشش داده با C/ZnO روی پارچه رنگریزی شده با متیلن بلو در معرض تابش UV قرار داده شد. هر چه میزان رنگ پدیدگی پارچه حاوی رنگریزی متیلن بلو بیشتر باشد، اثر حفاظتی نمونه کمتر می‌باشد. برای این منظور نمونه‌ها داخل کابینت مجهز به لامپ تیوبی (UVC 4p) (SE) (T5 16W G10) در فاصله ۴۰ سانتی متر به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط قرار داده شد [۱۴]. شاخص‌های a^* ، L^* و b^* و قبل و بعد از نوردهی گزارش شده است.

۲-۲-۶- بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی

همچنین تخریب نوری رنگ متیلن بلو توسط پودر نانوذرات اکسید روی مشتق شده از چارچوب فلزی-آلی تحت نور خورشید (°C ۳۰- تهران) مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، ۱۰ میلی گرم نانو ذرات خاکستری به محلول آبی متیلن بلو با غلظت ۱۰۰ ppm اضافه شد. سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه به صورت مغناطیسی در تاریکی هم زده شد تا تعادل جذب-دفع بین نمونه و رنگ قبل از تابش نور خورشید حاصل شود. بعد از فواصل زمانی مختلف ۱ میلی لیتر از محلول برداشته و غلظت متیلن بلو با استفاده از طیف سنج جذبی مرئی-فرابنفش اندازه گیری شد. سپس، تخریب نوری متیلن بلو در محلول آبی به صورت درصد بر حسب کاهش در غلظت نهایی (C) و اولیه (C₀) محاسبه شد (معادله ۱).

$$\text{Degradation (\%)} = [(C_0 - C)/C_0] \times 100 \quad (1)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ویژگی های بلوری و ریزساختاری

نانوذرات C/ZnO و پارچه پوشش داده شده

نتایج حاصل از بررسی طیف پراش اشعه ایکس MOF-5، نانوذرات

کربن و پارچه با استفاده از پراش اشعه ایکس^۱ مدل EQUINOX 3000, INEL ساخت کشور فرانسه مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های ریزساختاری نانو ذرات و پارچه پوشش داده شده با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی^۲ (FESEM, TESCAN – Mira III, Czech Republic) مجهز به طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس^۳ بررسی شد. طیف بازتاب- پخشی^۴ نانو ذرات با استفاده از Ava Spec-2048TEC اندازه گیری شد. ایزو ترم جذب و واجذب نیتروژن توسط دستگاه (BELSORP Mini II, Japanese) در آزمایشگاه پویان اکسیر اندازه‌گیری شد. خاصیت فوتوکاتالیستی با استفاده از اسپکتروفوتومتر مدل Cary 300 بررسی شد.

۲-۲-۲- سنتز نانو ذرات C/ZnO

یک گرم BDC و ۵٫۲ گرم Zn(NO₃)₂·6H₂O در ۳۵ سی سی DMF مخلوط شد و واکنش به مدت ۲۵ ساعت در دمای °C ۱۲۰ انجام شد. نمونه با CHCl₃ و DMF شستشو داده شد. MOF-5 به دست آمده در آن خلاء در دمای °C ۸۰ به مدت ۲۴ ساعت خشک شد [۱۳]. MOF-5 تولید شده داخل کوره تحت هوا در دمای °C ۱۲۰ به مدت ۲ ساعت به منظور سنتز نانوذرات اکسید روی آلیایده شده با کربن قرار داده شد و به صورت C/ZnO خلاصه شد.

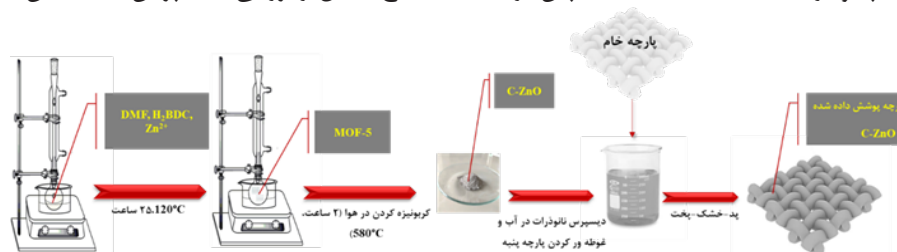
۲-۲-۳- آماده سازی پارچه پنبه‌ای

به منظور حذف ناخالصی، پارچه پنبه با استفاده از محلول ۲ g/L شوینده غیریونی به مدت ۲۰ دقیقه در دمای °C ۶۵ شستشو داده شد. سپس، با آب مقطر آبکشی و در دمای محیط خشک شد.

۲-۲-۴- پوشش نانوذرات بر روی پارچه پنبه به روش

پد-خشک-پخت

مقدار ۵ درصد وزنی پودر C/ZnO در آب دیسپرس شد. سپس در حمام آلتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد. پارچه شستشو داده شده در دیسپرس تهیه شده به مدت ۱۵ دقیقه آغشته شد و در برداشت ۸۰ درصد پد و در دمای محیط خشک شد. سپس در



شکل ۱. تهیه MOF-5، نانو ذرات C/ZnO و پارچه عامل‌دار شده با C/ZnO

5- Fading

- 1- XRD
- 2- FE-SEM
- 3- EDX
- 4- DRS

C/ZnO سنتز شده، پارچه خام و پارچه پوشش داده شده با نانو ذرات C/ZnO در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک های مشاهده شده برای MOF-5 نشان دهنده هیدرولیز جزئی MOF-5 است و با الگوی پراش در منابع مطابقت دارد [۱۳].

الگوی پراش C/ZnO، تغییر ساختار فازی را از MOF-5 به ZnO نشان می دهد و تمامی پیک های مشاهده شده بر اساس کارت JCPDS شماره ۱۴۵۱-۳۶ به اکسید روی ورتزایت با ساختار شبکه شش ضلعی نسبت داده می شود. پیک های پراش در 16.7° ، 23.1° و 39.7° مربوط به ساختار بلوری سلولز است که در هر دو نمونه پارچه مشاهده می شود. پوشش C/ZnO بر روی پارچه پنبه ای با 1.00 ، 1.02 ، 1.01 و 110 صفحات از ساختار کریستالی شش ضلعی ZnO مطابق با کارت JCPDS شماره ۱۴۵۱-۳۶ در مقایسه با پنبه خام تأیید شد.

جدول ۱. درصد وزنی عناصر در سطح نمونه‌ها

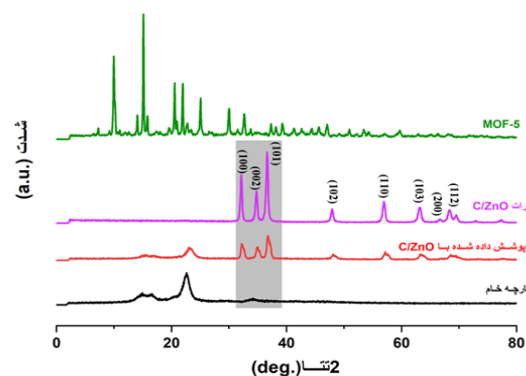
عنصر	درصد وزنی		
	پارچه خام	پارچه پوشش داده شده با نانو ذرات C/ZnO	نانو ذرات C/ZnO
C	۶۰٫۳۹	۵۵٫۹	۱۶٫۵
O	۳۹٫۶۱	۲۲٫۱	۳٫۹
Zn	-	۲۲	۷۹٫۶

ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن در 77 کلوین برای MOF-5 و C/ZnO در شکل ۴ نشان داده شده است. بر اساس طبقه بندی IUPAC نمودار (۴-الف) نشان دهنده ی ایزوترم نوع I از نوع مواد میکرو حفره برای MOF-5 است [۱۶]. همچنین نمودار (۴-ب)، نشان دهنده ی ایزوترم نوع IV با حلقه پسماند از نوع H3 برای نانو ذرات C/ZnO است که بیانگر مواد مزوپور می باشد [۱۲]. ساختار متخلخل نانو ذرات سنتز شده می تواند باعث جذب رنگزای متیلن بلو شود.

۳-۲- بررسی طیف جذبی مرئی-فرابنفش

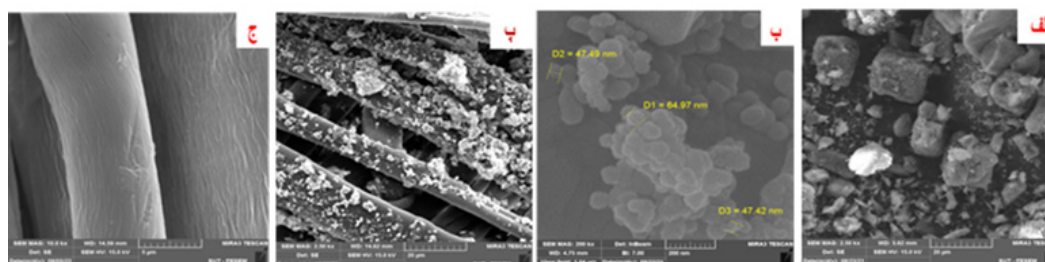
طیف جذبی مرئی-فرابنفش برای پودر C/ZnO در شکل ۵ الف نشان داده شده است. نوار جذبی گسترده ای در ناحیه فرابنفش و جایجایی قرمز به سمت ناحیه مرئی نسبت به اکسید روی مشاهده شد [۱۷]. انرژی شکاف باند مستقیم با استفاده از برون یابی خطی

شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس MOF-5، C/ZnO، پارچه پوشش داده شده با C/ZnO، پارچه خام

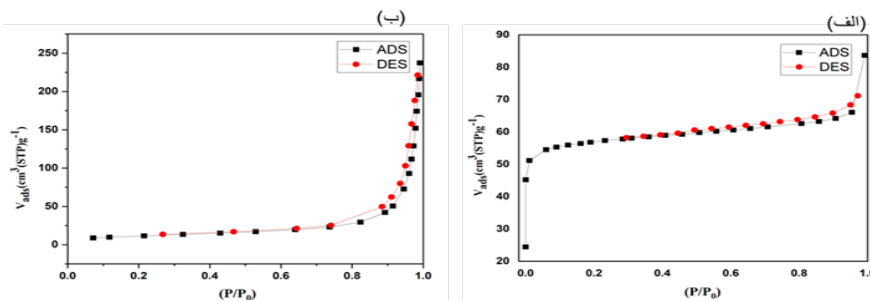


شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس MOF-5، C/ZnO، پارچه پوشش داده شده با C/ZnO، پارچه خام

تصویر ریزساختار MOF-5، پودر نانو ذرات C/ZnO، سطح پارچه خام و پارچه پوشش داده شده با نانو ذرات C/ZnO در شکل ۳-الف، ۳-ب، ۳-پ و ۳-ج نشان داده شده است. با توجه به شکل ۳-الف MOF-5 سنتز شده دارای ساختار مکعبی است [۱۰]. کربونیزه کردن MOF-5 تحت هوا منجر به شکستن جزئی پیوندهای شیمیایی Zn-O، C-O و C-C می شود و در نتیجه یک انقباض برای کریستال ها اتفاق می افتد (شکل ۳-ب). همانطور که در شکل ۳-پ و ۳-ج نشان داده شده است، ریزساختار پارچه



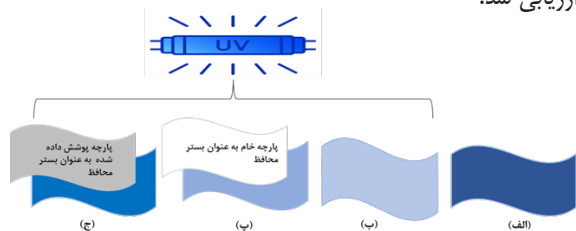
شکل ۳. تصاویر FE-SEM: MOF-5 (الف)، نانو ذرات C/ZnO (ب)، پارچه پوشش داده شده با C/ZnO (پ)، پارچه خام (ج)



شکل ۴. ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن: ۵-MOF (الف)، C/ZnO (ب)

۳-۳- بررسی حفاظت در برابر اشعه فرابنفش

به منظور بررسی حفاظت در برابر فرابنفش، ابتدا پارچه پنبه ای با رنگزاری متیلن بلو رنگریزی شد. متیلن بلو دارای پایداری نوری کم بوده و در برابر نور خورشید ناپایدار است. پارچه‌های رنگریزی شده با متیلن بلو زمانی که در معرض تابش نور خورشید قرار می‌گیرند احتمال رنگ پریدگی می‌باشند [۱۴]. به منظور کاهش رنگ پریدگی پارچه رنگریزی شده، پارچه توسط نانوذرات C/ZnO اصلاح شد. سه نوع نمونه مختلف شامل پارچه رنگریزی شده با متیلن بلو بدون حفاظت (ب)، پارچه رنگریزی شده با متیلن بلو محافظت شده توسط پارچه خام (پ) و پارچه رنگریزی شده با متیلن بلو محافظت شده توسط پارچه پوشش داده (ج) در معرض نور UV قرار گرفت (شکل ۶). تغییرات رنگ پریدگی توسط اسپکتروفوتومتر ارزیابی شد.



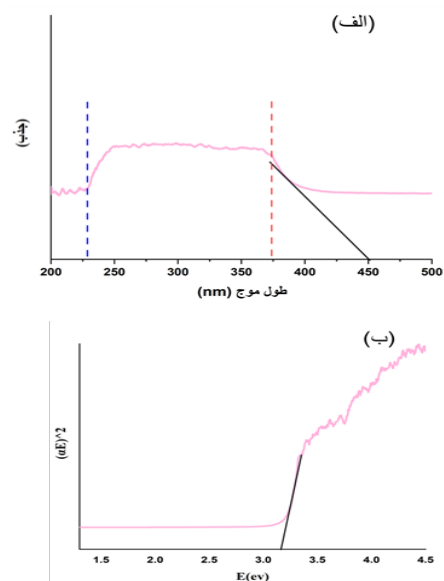
شکل ۶. حفاظت در برابر اشعه فرابنفش پارچه رنگریزی شده (الف) قبل و (ب) از تابش UV، پارچه رنگریزی شده با متیلن بلو و محافظت شده با پارچه خام بعد از قرار گرفتن در معرض UV (پ)، پارچه رنگریزی شده با متیلن بلو و محافظت شده با پارچه پوشش داده شده با C/ZnO بعد از قرار گرفتن در معرض UV (ج)

رنگ پریدگی بیشتر منجر به L^* بالاتر و b^* پایین تر می شود. با توجه به جدول ۲ کمترین افزایش در L^* و کاهش در b^* برای نمونه محافظت شده با نانو ذرات C/ZnO مشاهده شد. اکسید روی دارای جذب در محدوده ۲۵۰ تا ۳۷۵ نانومتر می-باشد. بنابراین با جذب نور UV در این مناطق رنگ پریدگی کمتر در برابر نور UV رخ داده است. همچنین، شدت جذب اکسید روی آلاینده شده با کربن در مقایسه با اکسید روی بیشتر بوده در ناحیه UV بیشتر بوده که نشان دهنده این است که شدت بیشتری از نور UV را جذب می‌کند [۲۰]. به همین دلیل پارچه پوشش داده شده با نانو ذرات بیشترین اثر محافظتی را بر روی پارچه رنگریزی شده نشان

$(\alpha h\nu)^2$ در مقابل انرژی ($h\nu$) توسط معادله (۲) محاسبه شد [۱۰].

$$\alpha h\nu = K (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

$h\nu$ نشان دهنده ی انرژی فوتون و α مخفف ثابت جذب می باشد. شکاف باند محاسبه شده برای نانوذرات C/ZnO، ۳٫۲ الکترون ولت بود (شکل ۵ ب) که درمقایسه با اکسید روی (۳٫۳۷ eV) کاهش یافته است [۱۸]. این پدیده را می توان به ادغام اتم کربن در ساختار کریستالی اکسید روی نسبت داد که موجب بهبود رفتار جذبی نور می‌شود. همچنین ترکیب اتم کربن می‌تواند بر نوار ظرفیت^۱ (VB) اکسید روی اصلاح شده جهت استفاده بیشتر از نور مرئی اثر بگذارد و دامنه جذب نور را به محدوده طول موج‌های مرئی افزایش داده و در نتیجه تهییج الکترون‌های سطح به وسیله تشدید پلاسمون تهییج شده توسط نور مرئی را افزایش می‌دهد [۱۹]. همچنین، آلاینده با کربن می‌تواند فضای خالی اکسیژن را به شکاف باند وارد کند و چگالی الکترونی سطح فرمی را افزایش دهد که منجر به جداسازی و انتقال موثر بار می‌شود [۱۱].



شکل ۵. طیف جذبی-مرئی (الف)، تخمین شکاف باند مستقیم نانو ذرات C/ZnO (ب).

1- valence band

پودر اکسید روی آلاینده شده با کربن سنتز شده تحت تابش نور خورشید مورد استفاده قرار گرفت. طیف جذبی مرئی-فرابنفش در زمان های ۲۰ و ۴۵ دقیقه از محلول آبی متیلن بلو در حضور نانوذرات به عنوان کاتالیست در شکل ۷ الف نشان داده شده است. شدت حداکثر جذب متیلن بلو در ۶۶۴ نانومتر بعد از گذشت بیست دقیقه در حضور نانوذرات کاهش یافت. بعد از ۴۵ دقیقه محلول آبی متیلن بلو به بی رنگ تخریب شد. شماتیک احتمالی تخریب فوتوکاتالیستی نانوذرات C/ZnO تحت تابش نور خورشید در شکل ۷ ب نشان داده شده است. حدود ۹۸٪ تجزیه متیلن بلو در بازه زمانی ۴۵ دقیقه حاصل شد. تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو توسط C/ZnO براساس جفت الکترون-حفره تولید شده توسط

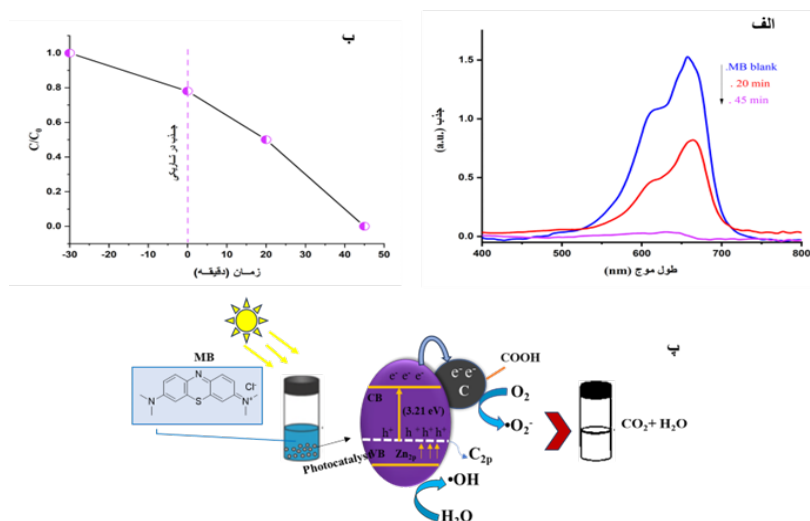
داد. علاوه بر این، ZnO اصلاح نشده قادر به جذب تابش UV-C (۲۵۰ nm) نیست و فقط اشعه UV-A (۳۵۷ nm) را به دلیل ماهیت شکاف باند خود جذب می‌کند و استفاده در کاربردهای UV-C را بسیار دشوار می‌کند. از این رو، بهبود ضریب جذب اکسید روی در ناحیه UV-C برای استفاده از پتانسیل های کامل آن در این منطقه بسیار مهم است [۲۱]. با توجه به شکل ۵ الف، اکسید روی آلاینده شده با کربن دو لبه جذبی در ناحیه UV-A و UV-C نشان داد.

۳-۴- بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی از طریق تجزیه پذیری محلول رنگ متیلن بلو با نانو ذرات C/ZnO

متیلن بلو به عنوان آلاینده جهت ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی

جدول ۲. a^* , b^* و L^* پارچه رنگریزی شده با متیلن بلو قبل و بعد از تابش، پارچه رنگریزی شده‌ی محافظت شده با پارچه خام بعد از تابش و پارچه رنگریزی شده‌ی محافظت شده با پارچه پوشش داده شده با C/ZnO.

شاخص های رنگی قبل و بعد از نوردهی			نمونه پارچه
b^*	a^*	L^*	
-۳۸/۸	-۳/۱	۳۹/۲	پارچه رنگریزی شده قبل از تابش UV
-۱۶/۶	-۸/۹	۴۷/۳	پارچه رنگریزی شده بعد از تابش UV
-۱۹/۸	-۸/۶	۴۴/۴	پارچه رنگریزی شده محافظت شده با پارچه خام بعد از تابش UV
-۳۵/۱	-۶/۴	۴۱/۹	پارچه رنگریزی شده محافظت شده با C/ZnO بعد از تابش UV



شکل ۷. طیف جذبی مرئی-فرابنفش محلول آبی متیلن بلو در زمان های مختلف تابش در حضور C/ZnO (الف)، نمودار تخریب رنگریزی متیلن بلو توسط C/ZnO تحت تابش نور خورشید (ب)، شماتیک احتمالی تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو در حضور C/ZnO تحت تابش نور خورشید (پ).

۵- مراجع

- [1] Subbiah, D.K., et al., Nanostructured ZnO on cotton fabrics—A novel flexible gas sensor & UV filter. *Journal of Cleaner Production*, 2018. 194: p. 372-382.
- [2] Pradhan, P., J.C. Alonso, and M. Bizarro, Photocatalytic Performance of ZnO: Al Films under Different Light Sources. *International Journal of Photoenergy*, 2012.
- [3] Alshgari, R.A., et al., ZnO Nanostructures Doped with Various Chloride Ion Concentrations for Efficient Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Alkaline and Acidic Media. *Molecules*, 2022. 27(24): p. 8726.
- [4] Avazpour, S., L. Karimi, and S. Zohoori, Simultaneous coloration and functional finishing of cotton fabric using Ag/ZnO nanocomposite. *Coloration Technology*, 2017. 133(5): p. 423-430.
- [5] Zheng, M. and J. Wu, One-step synthesis of nitrogen-doped ZnO nanocrystallites and their properties. *Applied Surface Science*, 2009. 255(11): p. 5656-5661.
- [6] Hussain, M.Z., et al., MOF derived porous ZnO/C nanocomposites for efficient dye photodegradation. *ACS Applied Energy Materials*, 2018. 1(9): p. 4695-4707.
- [7] Manna, J., et al., Biomimetic method to assemble nanostructured Ag@ ZnO on cotton fabrics: application as self-cleaning flexible materials with visible-light photocatalysis and antibacterial activities. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015. 7(15): p. 8076-8082.
- [8] Nozari, B., M. Montazer, and M.M. Rad, Stable ZnO/SiO₂ nano coating on polyester for anti-bacterial, self-cleaning and flame retardant applications. *Materials Chemistry and Physics*, 2021. 267: p. 124674.
- [9] Nodoushan, R.M., et al., Novel photo and bio-active greyish-black cotton fabric through air-and nitrogen-carbonized zinc-based MOF for developing durable functional textiles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023: p. 125576.
- [10] Wang, Y., et al., Microwave hydrothermally synthesized metal-organic framework-5 derived C-doped ZnO with enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B. *Langmuir*, 2020. 36(33): p. 9658-9667.
- [11] Zhang, Y., et al., MOF-derived C-doped ZnO composites for enhanced photocatalytic performance under visible light. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. 777: p. 109-118.

نور می‌باشد که رادیکال‌های آزاد به منظور اکسید متیلن بلو به گونه‌های آزاد ایجاد می‌کنند. بر این اساس وجود کربن در ساختار اکسید روی باعث افزایش تخریب متیلن بلو می‌شود. کربن با افزایش جذب نور مرئی باعث بهبود ظرفیت جذب نور می‌شود. شکاف باند C/ZnO به دلیل وجود کربن آلاینده شده، باریکتر شده است که برای ایجاد جفت الکترون-حفره تولید شده توسط نور تحت تابش نور خورشید مفید می‌باشد [۱۲, ۲۲]. کربن همچنین با انتقال و دریافت موثر الکترون‌های تولید شده نوری از نوار رسانای اکسید روی، باز ترکیبی الکترون و حفره را کاهش می‌دهد [۶].

۴- نتیجه‌گیری

این مطالعه با هدف بررسی عملکرد حفاظت در برابر فرابنفش پارچه پوشش داده شده با نانوذرات اکسید روی آلاینده شده با کربن مشتق شده از چارچوب فلزی-آلی با استفاده از پیرولیز مستقیم چارچوب فلزی-آلی تحت اتمسفر هوا انجام شد. کربونیزه کردن اتصال دهنده‌های آلی در طی عملیات حرارت دهی در دمای بالا باعث تشکیل کربن آمورف می‌شود. نتایج نشان داد که اکسید روی سنتز شده از این روش سبب بهبود حفاظت در برابر پرتو فرابنفش می‌شود که می‌تواند ناشی از افزایش شدت پیک در ناحیه UV باشد که بیانگر جذب بیشتر در ناحیه UV نسبت به اکسید روی است. علاوه بر این، نانوذرات اکسید روی آلاینده شده با کربن عملکرد بالایی جهت تخریب رنگ متیلن بلو بعد از ۴۵ دقیقه تابش در معرض نور خورشید نشان دادند. بنابراین، سنتز نانوذرات اکسید روی آلاینده شده با کربن از طریق پیرولیز مستقیم چارچوب فلزی-آلی می‌تواند به طور موثری در تصفیه پساب و کاربردهای زیست محیطی مورد استفاده قرار گیرند.

- [12] Hu, C., et al., MOF derived ZnO/C nanocomposite with enhanced adsorption capacity and photocatalytic performance under sunlight. *Journal of hazardous materials*, 2020. 385: p. 121599.
- [13] Javanbakht, S., et al., Carboxymethylcellulose-coated 5-fluorouracil@ MOF-5 nano-hybrid as a bio-nanocomposite carrier for the anticancer oral delivery. *International journal of biological macromolecules*, 2020. 155: p. 876-882.
- [14] Razaghpour, M., et al., Amino-functionalized cross-linked cellulosic fabric with antibacterial, UV protection, and coloring effects using folic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022. 219: p. 637-649.
- [15] Razaghpour, M., et al., Cellulose cross-linking with folic acid at room via diverse-based coupling reagents attaining multifunctional features. *Carbohydrate Polymers*, 2023. 302: p. 120376.
- [16] Peng, M.M., et al., Oxidation of ethylbenzene using nickel oxide supported metal organic framework catalyst. *Bull. Korean Chem. Soc*, 2014. 35(11): p. 3213.
- [17] Kumar, S., et al., Fabrication of nanoheterostructures of boron doped ZnO-MoS₂ with enhanced photostability and photocatalytic activity for environmental remediation applications. *Vacuum*, 2019. 163: p. 88-98.
- [18] Owis, A., M. Elzayat, and T. Abdel-Baset, Characterization and Photoactivity of Cotton Loaded with ZnO NPs. *Open Journal of Applied Sciences*, 2020. 10(4): p. 111-117.
- [19] Onkani, S.P., Synthesis and characterization of undoped and Ag doped TiO₂, ZnO and ZnS nanoparticles for the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol under UV irradiation. 2019, Vaal University of Technology.
- [20] Nodoushan, R.M., et al., Novel photo and bio-active greyish-black cotton fabric through air-and nitrogen-carbonized zinc-based MOF for developing durable functional textiles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023. 247: p. 125576.
- [21] Muhammad, A., et al., Realization of UV-C absorption in ZnO nanostructures using fluorine and silver co-doping. *Colloid and Interface Science Communications*, 2022. 47: p. 100588.
- [22] Pan, L., et al., MOF-derived C-doped ZnO prepared via a two-step calcination for efficient photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016. 189: p. 181-191.