

ساخت نانوالیاف کامپوزیتی SiO_2 و SnO_2 به منظور افزایش تخریب فتوکاتالیستی تحت نور ماورای بنفش

آیناز اصغرنسب^۱، حبیب حمیدی نژاد^{۱*}، رقیه سلطانی ناصری^۱

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

تاریخ دریافت:

۱۴۰۲/۰۲/۱۶

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۲/۰۳/۲۲

مقاله

در تحقیق حاضر، نانوالیاف کامپوزیتی هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ ، $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ و نانوالیاف SnO_2 سنتز شده به روش الکتروریسی، در یک کوره الکتریکی با دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه شد و توانایی تخریب فتوکاتالیستی آن‌ها بر روی رنگ‌های کریستال بنفش، متیلن آبی و متیل نارنجی تحت تابش نور ماورای بنفش مورد مطالعه قرار گرفت. مشخصات ساختاری نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ ، $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ و نانوالیاف SnO_2 با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان (FESEM)، میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM)، طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، طیف‌سنجی پراش انرژی ایکس (EDX) و آنالیز Xmap بررسی شد. تصاویر TEM به‌خوبی ساختار ترکیبی هسته-پوسته نانوالیاف $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ و $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ با قطر متوسط ۵۵۰ نانومتر را نشان می‌دهد. آنالیز XRD ساختار آمورف نانوالیاف قبل از عملیات حرارتی و تشکیل فاز غالب بلوری بعد از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. پراکندگی یکنواخت عناصر با آنالیز Xmap مشاهده شد. مقایسه تجزیه فتوکاتالیستی سه نوع رنگزا متیلن آبی، متیل نارنجی و کریستال بنفش در حضور نانوالیاف تک لایه SnO_2 ، نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ و $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ نشان می‌دهد که نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ با درصد تجزیه ۴۰/۵۸ در متیلن آبی، ۴۴/۴۴ در متیل نارنجی و ۱۲/۳۱ در کریستال بنفش بیشترین اثر را در تخریب رنگ‌ها داشته است.

الکتروریسی، نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ و $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ ، فعالیت فتوکاتالیستی

واژگان کلیدی

Fabrication of SiO_2 and SnO_2 composite nanofibers in order to increase the photocatalytic degradation under ultraviolet light

A. Asgharnasab¹, H. Hamidinezhad^{1*}, R. Soltani Naseri¹

1. Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Mazandaran, Babolsar, Iran

Abstract

In this research, core-shell $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$, $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ composite nanofibers, and SnO_2 nanofibers were synthesized by electrospinning method and were calcined in an electric furnace at temperature of 500 degrees Celsius for 2 hours. Photocatalytic degradation ability of synthesized nanofibers was studied on Crystal violet, methylene blue and methyl orange dyes under ultraviolet light. Structural characteristics of core-shell $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ nanofibers, $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ and SnO_2 nanofibers were investigated using field emission scanning electron microscope (FESEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction spectroscopy (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), energy diffraction X-ray spectroscopy (EDX) and Xmap analysis. TEM images clearly show the core-shell structure of $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ and $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ nanofibers with an average diameter of 550 nm. XRD analysis shows the amorphous structure of nanofibers before thermal treatment and the formation of the dominant crystalline phase after thermal treatment. Uniform distribution of elements was observed by Xmap analysis. The comparison of photocatalytic decomposition of methylene blue, methyl orange and crystal violet dyes in the presence of SnO_2 single layer nanofibers, core-shell $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ nanofibers and $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ shows that core-shell $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ nanofibers with 40.58 percent decomposition in methylene blue, 44/44 in methyl orange and 12/31 in crystal violet had the most effect in destroying colors.

Keywords

electrospinning, $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ and $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ core-shell nanofibers, photocatalytic activity

۱- مقدمه

نانوتکنولوژی با توانایی کنترل در سطوح اتمی و مولکولی و تهیه موادی با ساختاری قابل تنظیم و کنترل شده که ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی قابل توجهی دارند، می‌تواند به اصلاح مشکلات مواد در ابعاد بالاتر بپردازد. رنگ‌های مصنوعی و رنگ‌های آروماتیک گروه‌های بزرگی از آلاینده‌ها در فاضلاب‌های تولید شده در صنایع مختلف از جمله لوازم آرایشی و بهداشتی، داروسازی، چرم، مواد غذایی، پلاستیک، کاغذ و نساجی هستند که اغلب سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا هستند و در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم می‌باشند [۱-۳]. نانوالیاف یک بعدی که دارای خواص نوری، الکتریکی، شیمیایی و الکتروشیمیایی منحصر بفردی هستند، اخیراً توجه بسیاری از محققین را در بسیاری از زمینه‌ها از قبیل اپتیک، الکترونیک، بیولوژیک و دارورسانی به خود جلب کرده‌است [۳-۸]. الکترورسی یک روش ساده و آسان برای تولید نانوالیافی با قطر متفاوت از مواد مختلف است. تنوع بالای نانوالیاف، در مواد اولیه استفاده شده و قابلیت کنترل ساختار آن، از ویژگی‌های اصلی این روش است [۸-۱۰]. خواص فتوکاتالیستی SnO_2 و SiO_2 توسط حامل‌های بار (الکترون و حفره)، ناشی از جذب نور ماورابنفش (UV) مربوط به گاف نوری، حاصل می‌شود. هر یک از این دو ماده، به دلیل پایداری و خنثی بودن شیمیایی، سمی نبودن، قیمت ارزان، زیست‌سازگاری و ویژگی نوری و فیزیکی مناسب، می‌توانند به عنوان هسته انتخاب شوند [۱۱ و ۱۲]. عوامل بسیاری بر فعالیت فتوکاتالیستی نانوالیاف تاثیر می‌گذارد که از آن بین می‌توان به اندازه، مساحت سطح، فاز کریستالی، ساختار و حجم منافذ اشاره کرد که با تنظیم این عوامل می‌توان فعالیت‌های فتوکاتالیستی را بهبود بخشید [۱۳-۱۶]. از تحقیقات انجام شده در این زمینه می‌توان به کار ویسی و همکاران اشاره کرد که به نانوذرات نقره تزئین شده بر روی نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با تیول $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-Pr-S-Ag}$ به عنوان یک نانوکاتالیست قابل بازیافت برای تجزیه رنگ‌های آلی پرداختند که نانوذرات نقره $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-Pr-S-Ag}$ فعالیت کاتالیزوری بالایی به عنوان نانوکاتالیست قابل بازیافت در جهت تخریب ۴-نیتروفنل (4-NP)، رودامین B و متیلن بلو (MB) در حضور NaBH_4 در آب در دمای اتاق نشان داد [۱۷]. کیتسو و همکارانش خواص فتوکاتالیستی نانوکوره‌های هسته-پوسته، متشکل از سیلیس به عنوان هسته و اکسید روی به عنوان پوسته در برابر اکسیدهای نیتریک را بررسی کردند که در نتیجه آن به بازدهی ۷۲/۹% دست یافتند [۱۸]. مانیشا شارما و همکارانش با بررسی جذب موثر یون فلزی و تجزیه نوری رودامین-B توسط یکپارچه متخلخل سلسله مراتبی Fe-Ni@SiO_2 ، به نتایج خوبی در ۰٫۱۰ گرم در لیتر Fe-Ni@SiO_2 یکپارچه رسیدند که با افزایش بیشتر در مقدار فتوکاتالیست شاهد افزایش کدوری محلول شدند [۱۹]. وی وانگ و همکارانش فعالیت فتوکاتالیستی مزوپور $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ را برای تخریب رودامین B بررسی کردند که در دمای بهینه ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به کارآمدترین فتوکاتالیست با سطح

ویژه بالا، ساختار نیمه متخلخل، درجه کریستالی مناسب و توانایی بالا در جداسازی جفت الکترون-حفره دست‌یافتند [۲۰]. جاکسیا لی و همکارانش با سنتز کامپوزیت $\text{CaI-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ به بررسی فعالیت فتوکاتالیستی آن تحت نور مرئی برای تجزیه رودامین B پرداختند که به فعالیت فتوکاتالیستی و قابلیت بازیافت قابل توجهی هم در تخریب رودامین B و هم در تولید هیدروژن از تقسیم آب در زیر نور مرئی رسیدند [۲۱].

هدف از این پژوهش، سنتز و بررسی خواص نانوالیاف الکترورسی شده SnO_2 خالص، هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ و $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ به منظور استفاده در فعالیت‌های فتوکاتالیستی می‌باشد. برای این منظور از اکسید سیلیسیوم، به دلیل پایداری شیمیایی و حرارتی، محافظت در برابر آلودگی‌ها و از اکسید قلع به جهت دارا بودن خواصی از قبیل تحرک زیاد الکترون‌ها و پایداری شیمیایی و حرارتی بالای آن استفاده شد. امروزه روش الکترورسی به دلیل امکان تجاری سازی، قابلیت کنترل بالای شکل لیاف، سهولت و تنوع بالا توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. به همین منظور، در این پژوهش برای سنتز نانوالیاف کامپوزیت هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ ، $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ و نانوالیاف SnO_2 از روش الکترورسی استفاده شد. سپس، تأثیر فعالیت فتوکاتالیستی این نانوالیاف بر رنگ‌های متیلن آبی، متیل نارنجی و کریستال بنفش مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، تأثیر زمان تابش و غلظت رنگ بر راندمان فتوکاتالیستی نانوالیاف مذکور بررسی شد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

به منظور سنتز پیش ماده اکسید قلع (SnO_2)، از مواد $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP)، اتانول و دی‌متیل‌فرم‌امید (DMF) استفاده کردیم. همچنین با به کارگیری از تترااتیل‌اورتوسیلیکات (TEOS)، اتانول و پلی‌وینیل پیرولیدون پیش ماده اکسیدسیلیسیوم (SiO_2) را سنتز کردیم. بعد از تهیه محلول‌های الکترورسی، به چینه‌ساز دستگاه الکترورسی برای تهیه نانوالیاف مطلوب پرداختیم چینه‌ساز و بررسی عوامل مؤثر در آن به منظور تهیه نانوالیاف با خصوصیات مطلوب، دلخواه است. دستگاه الکترورسی شامل تجهیزاتی از جمله منبع تغذیه، پمپ تزریق، صفحه جمع‌کننده و سرنگ می‌باشد. در پژوهش حاضر کوشیدیم، با در نظر گرفتن پارامترهای الکترورسی، به تولید لیافی هموار و یکنواخت دست یابیم. همچنین از لامپ 254 UVc ساخت شرکت Jiangyin Feiyang کشور چین برای تولید پرتوهای UV استفاده شد.

در این پژوهش از دستگاه SEM مدل VEGA TESCAN LMU با ولتاژ شتاب دهنده‌ای بین ۵ تا ۱۵ کیلو ولت برای مطالعه شکل ظاهری و ساختار نانوالیاف در حالت خام و کلسینه شده و از TEM مدل Philips EM208 برای به دست آوردن اطلاعاتی دقیق‌تر از ساختار نانوالیاف استفاده شد. همچنین بررسی فاز بلوری و شناسایی

در محدوده ی طول موج بین ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر و با دقتی برابر ۱ نانومتر انجام شده است.

۲-۲- روش ها

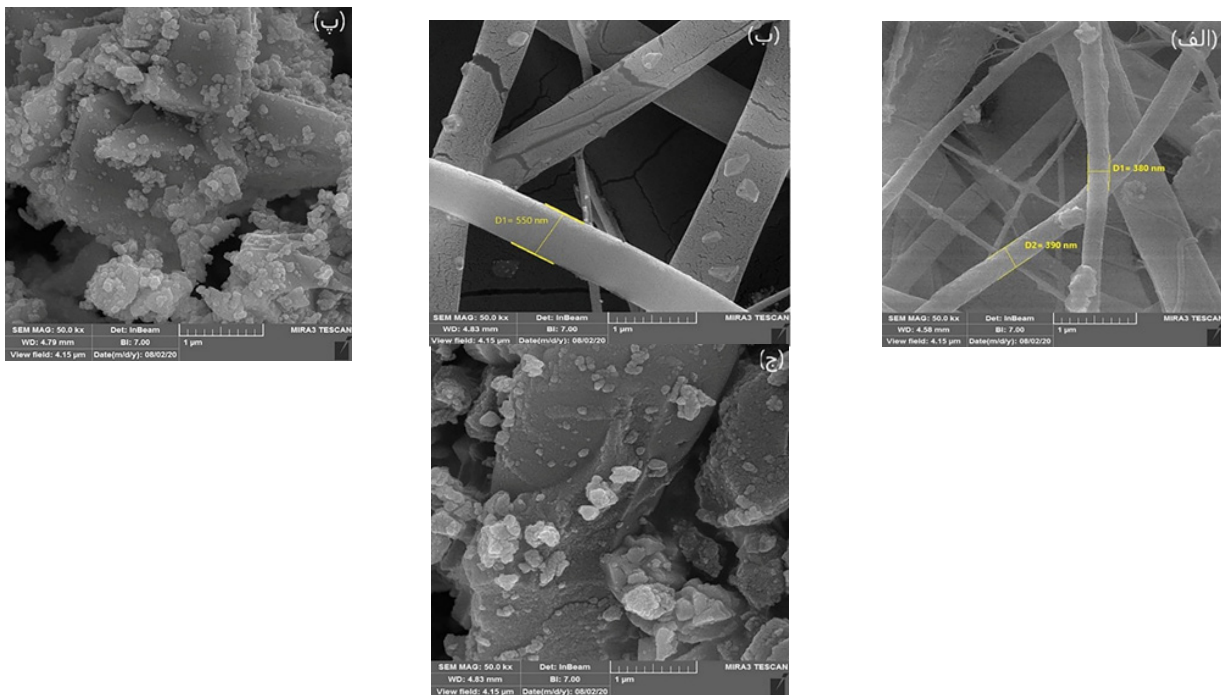
روش سنتز نانوذرات اکسید قلع

به منظور ساخت پیش ماده اکسید قلع (SnO_2)، ابتدا سی سی از دی متیل فرم آمید (DMF) را با ۲ سی سی اتانول به منظور تهیه یک محلول همگن به مدت ۱۰ دقیقه با همزن مغناطیسی حل می کنیم. پس از آن ۰/۵ گرم از ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و ۱ گرم پلی وینیل پیرولیدون (PVP) با جرم مولی ۱۳۰۰۰۰۰ را به آرامی به محلول اولیه اضافه می کنیم. این محلول پس از هم زدن به مدت ۸ ساعت آماده می شود. [۲۱]

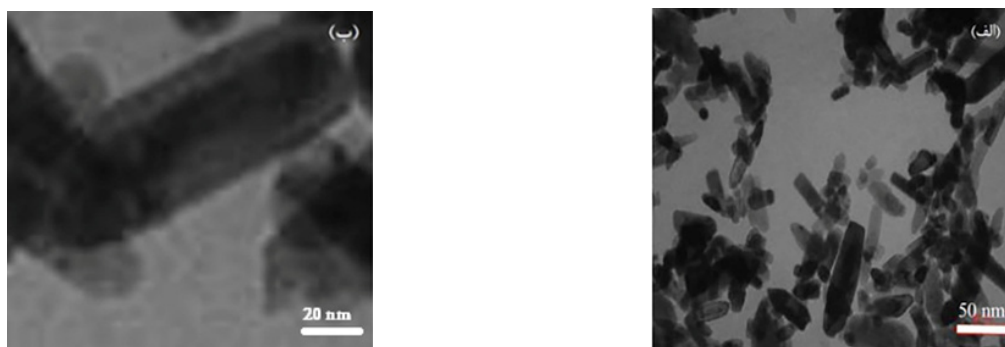
روش سنتز نانوذرات اکسید سیلیسیوم

به منظور ساخت پیش ماده اکسید سیلیسیوم (SiO_2)، ابتدا ۱ گرم

ساختار نانوالیاف تولید شده، با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Advance Bruker 8D تحت زوایای پراش 2θ در محدوده ۱۰ تا ۸۰ درجه و با دقتی برابر ۰,۰۴ درجه انجام شد. به منظور شناسایی و اندازه گیری مقدار عناصر موجود در نمونه ها و همچنین پراکندگی عناصر تشکیل دهنده در یک سطح وسیع، دستگاهی با مدل MIRA3TESCAN-XMU مجهز به طیف سنجی پراش انرژی ایکس (EDX) و آنالیز صفحه ای (Xmap) به کار گرفته شد. از آنالیز FT-IR نیز به منظور تعیین گروه های عاملی و شناسایی نوع پیوندهای موجود در ساختار نانوالیاف توسط دستگاه Thermo Nicolet IS 10 در محدوده عدد موج 500 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} استفاده شد. در نهایت با به کارگیری از برهمکنش بین نور و ماده از طریق بررسی طیف جذبی نمونه های موجود، اطلاعاتی در رابطه با خواص نوری ساختارهای هر نمونه به دست آوردیم. این آنالیز توسط دستگاه طیف سنجی نوری محصولی از شرکت Mecasys با مدل Optizen POP،



شکل ۱: تصویر FESEM نانوالیاف ساخته شده با (الف) SnO_2 ، (ب) هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ ، (پ) SnO_2 کلسینه شده و (ج) هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ کلسینه شده



شکل ۲: تصاویر TEM از نانوالیاف کلسینه شده $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$

محلول، ترکیب حاصل را در دستگاه اولتراسونیک همگن می‌کنیم، مقدار ۲ میلی‌لیتر از نمونه را در بازه‌ی ۳۰ دقیقه‌ای به مدت ۱۲۰ دقیقه تحت تابش نور ماورای بنفش در محیط آزمایشگاه قرار می‌دهیم و به وسیله دستگاه طیف‌سنج نوری از آن طیف جذب UV-Vis می‌گیریم. به کمک طیف‌های گرفته شده، میزان جذب و در نهایت غلظت محلول رنگ را به دست می‌آوریم.

۳- نتایج و بحث

مورفولوژی نانوالیاف سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. تصویر SEM در شکل ۱ (الف-ج) به ترتیب مربوط به نانوالیاف SnO_2 خالص، نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ ، نانوالیاف کلسینه شده SnO_2 خالص و نانوالیاف کلسینه شده هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ می‌باشند. مشاهدات نشان می‌دهند که نانوالیاف قبل از کلسینه شدن دارای سطوحی نسبتاً هموار و پیوسته هستند و تنها تفاوت قابل‌ذکری که بین نمونه‌ها وجود دارد، قطر بیشتر نمونه هسته-پوسته - نسبت به تک لایه است. بر اساس اندازه‌گیری‌های انجام شده، نانوالیاف SnO_2 خالص بطور میانگین قطری برابر ۳۸۰

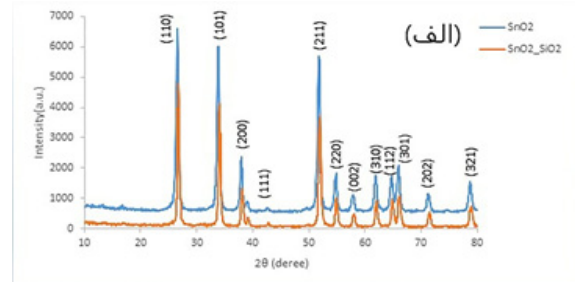
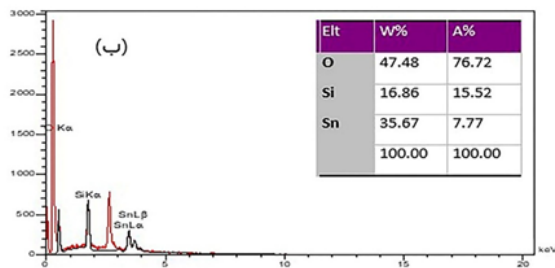
پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) با جرم مولی ۱۳۰۰۰۰۰ را در ۱۰ سی‌سی اتانول به مدت ۱ ساعت با همزن مغناطیسی حل می‌کنیم. سپس ۲۰۰ میکرولیتر تترا اتیل‌اورتوسیلیکات (TEOS) را به محلول اولیه اضافه می‌کنیم. این محلول پس از هم زدن به مدت ۴ ساعت آماده می‌شود [۲۲].

روش سنتز نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ ، SnO_2 و نانوالیاف SnO_2

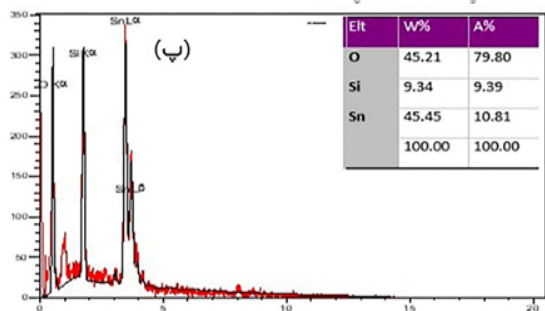
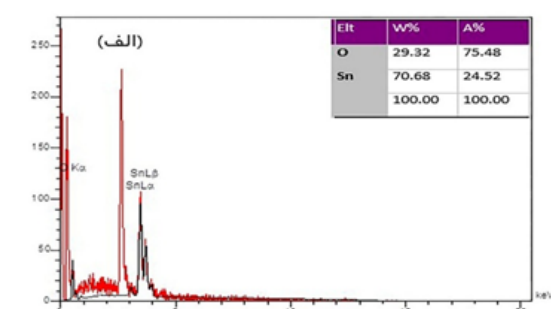
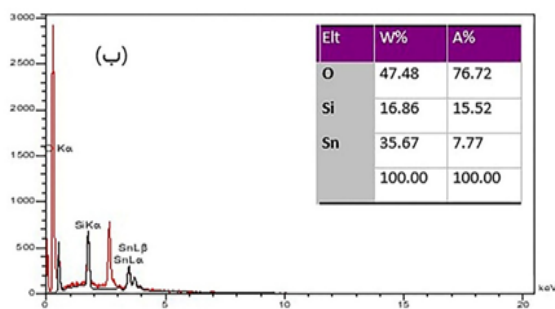
پس از تهیه محلول‌های الکترونیسی، با بهره‌گیری از سرنگ ۵ میلی‌لیتری، ولتاژ ۱۶ کیلوولت، نرخ تغذیه ۰/۱ میلیلیتر بر ساعت و تنظیم فاصله نوک سوزن تا صفحه جمع‌کننده، به اندازه ۱۲ سانتیمتر، ریسندگی الیاف را آغاز کردیم. در انتها، الیاف سنتز شده روی صفحه جمع‌کننده جمع‌آوری شدند.

آزمایش فتوکاتالیستی

به منظور بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نانوالیاف تولید شده، ابتدا ۱ میلی‌گرم از نانوالیاف کلسینه شده را با ۱۰ میلی‌لیتر اتانول ترکیب کرده و آن را به طور مجزا با ۵۰ میلی‌لیتر از محلول‌های آلی متیل نارنجی، متیلن آبی و کریستال بنفش ترکیب می‌کنیم. به جهت یکنواختی



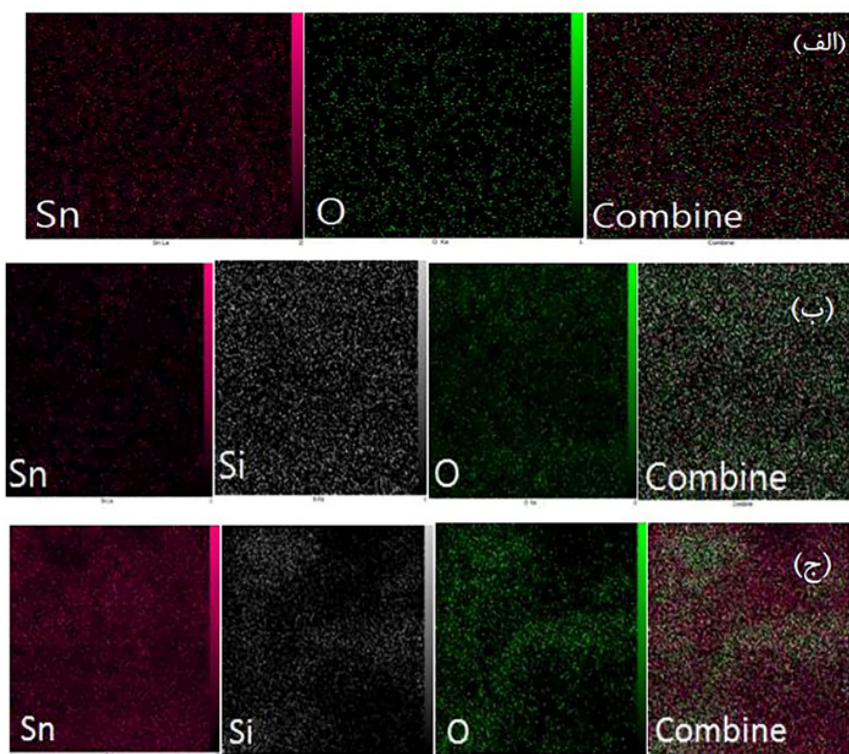
شکل ۳: طیف XRD گرفته شده از (الف) نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ و نانوالیاف SnO_2 در حالت کلسینه شده و (ب) نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ و نانوالیاف SnO_2 به صورت خام



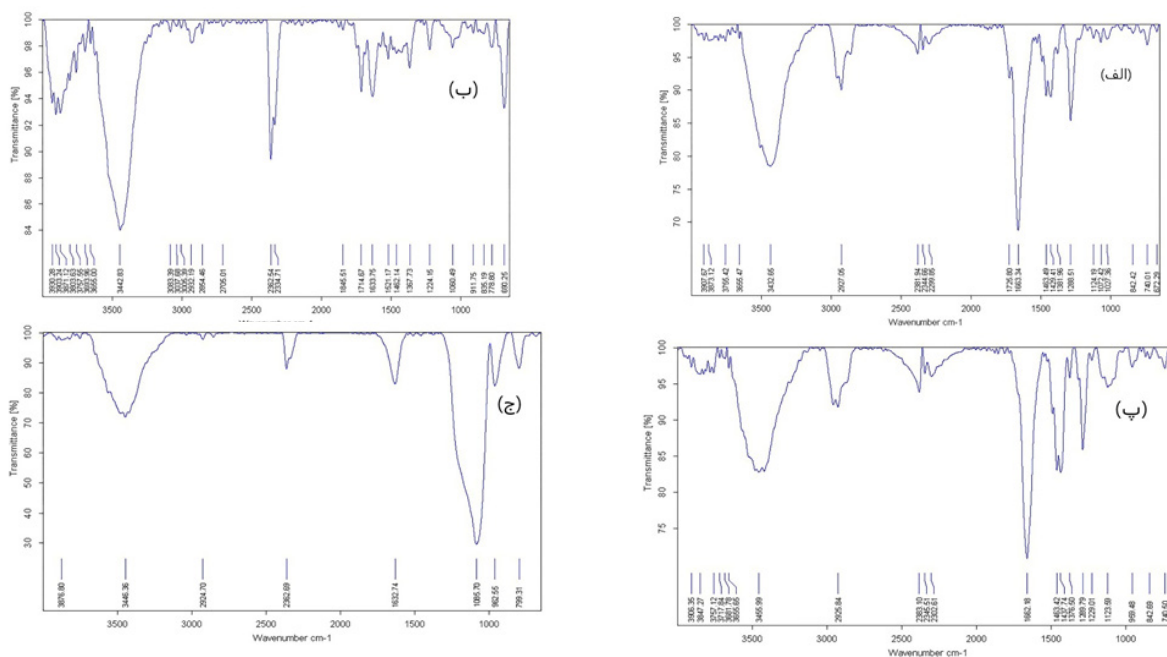
شکل ۴: آنالیز EDX به همراه جدول مقادیر کمی عناصر موجود در نانوالیاف (الف) SnO_2 ، (ب) هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ (ج) کلسینه شده هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$

جهت بررسی دقیق تر ساختار نانوالیاف هسته-پوسته از آنالیز TEM استفاده کردیم. شکل (۲) تصاویر TEM از نانوالیاف کلسینه شده $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ را نشان می‌دهد. همانطور که در دو تصویر TEM مشاهده میشود، نانوالیاف پس از کلسینه شدن به قطعاتی با طول کوتاهتر تبدیل میشود. تشکیل ساختار هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ به خوبی در آنالیز TEM مشخص است بطوریکه این ساختار در تصویر

نانومتر و نانوالیاف‌های هسته-پوسته ۵۵۰ نانومتر دارا می‌باشد. تصاویر SEM گرفته شده از نانوالیاف، سطح ابر مانند ناهمواری را روی الیاف نشان می‌دهد که بیانگر تشکیل مقدار زیادی ذرات SnO_2 یا SiO_2 روی الیاف می‌باشد. با افزایش یکنواخت ذرات SnO_2 یا SiO_2 کاربرد نانوالیاف به جهت افزایش نسبت سطح به حجم برای فعالیت فتوکاتالیستی مناسب است [۲۳].



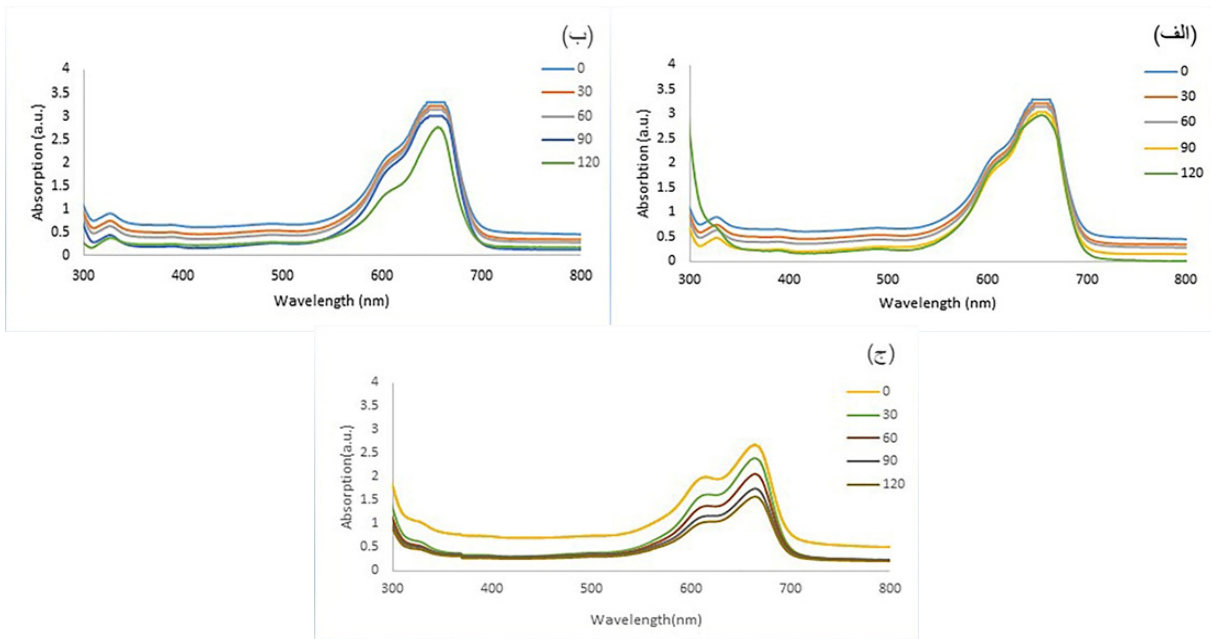
شکل ۵: آنالیز Xmap مربوط به نانوالیاف (الف) SnO_2 ، (ب) هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ (ج) کلسینه شده هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$



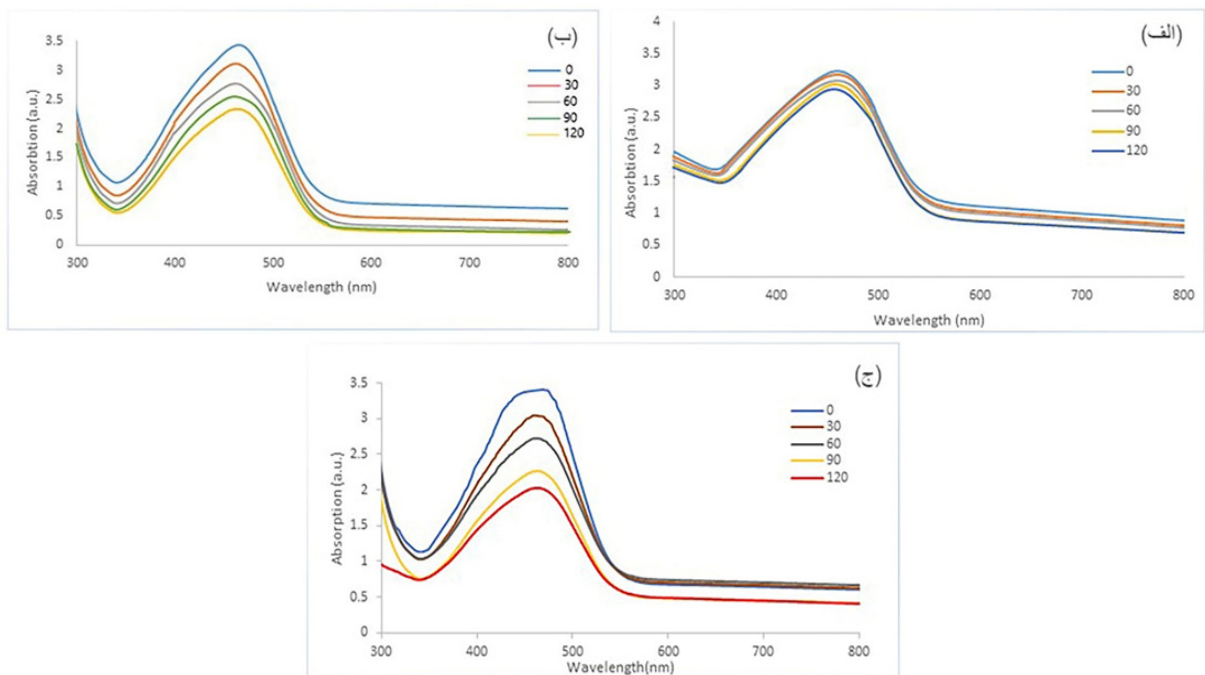
شکل ۶: طیف FT-IR مربوط به نانوالیاف (الف) SnO_2 خالص، (ب) SnO_2 خالص پس از کلسینه شدن، (پ) هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ ، (ج) هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ پس از کلسینه شدن

ناخواسته یا سایر اکسیدهای قلع در طیف وجود ندارد که نشان دهنده پایین بودن سطح ناخالصی در نمونه‌ها است. نکته جالبی که باید ذکر شود، افزایش شدت نسبی قله‌های پراش نانوکریستال‌های SnO_2 خالص در مقایسه با شدت نسبی قله‌های پراش نانوکریستال‌های هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ است که حاکی از کاهش خاصیت کریستالی اکسید قلع، در حضور اکسید سیلیسیوم می‌باشد. همچنین با مشاهده تصویر (۳-ب) در می‌یابیم که در نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ و نانوالیاف SnO_2 در حالت خام، ساختاری آمورف دارند.

SEM به طور دقیق قابل مشاهده نیست. تصاویر TEM نشان می‌دهد که ضخامت هسته از ضخامت پوسته بیشتر است. از آنالیز XRD جهت بررسی ساختار بلوری و خلوص نمونه‌ها در حالت خام و کلسینه شده استفاده شد. شکل (الف و ب) به ترتیب طیف XRD گرفته شده از نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ و نانوالیاف SnO_2 در حالت کلسینه شده، و نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ و نانوالیاف SnO_2 به صورت خام را نشان می‌دهند. همانطور که در شکل (۳-الف) نمایان است، هیچ قله مشخصی از ناخالصی‌های



شکل ۷: تغییرات بیشینه جذب رنگ متیلن آبی در (الف) حضور نانوالیاف SnO_2 (ب) حضور نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ (ج) حضور نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$

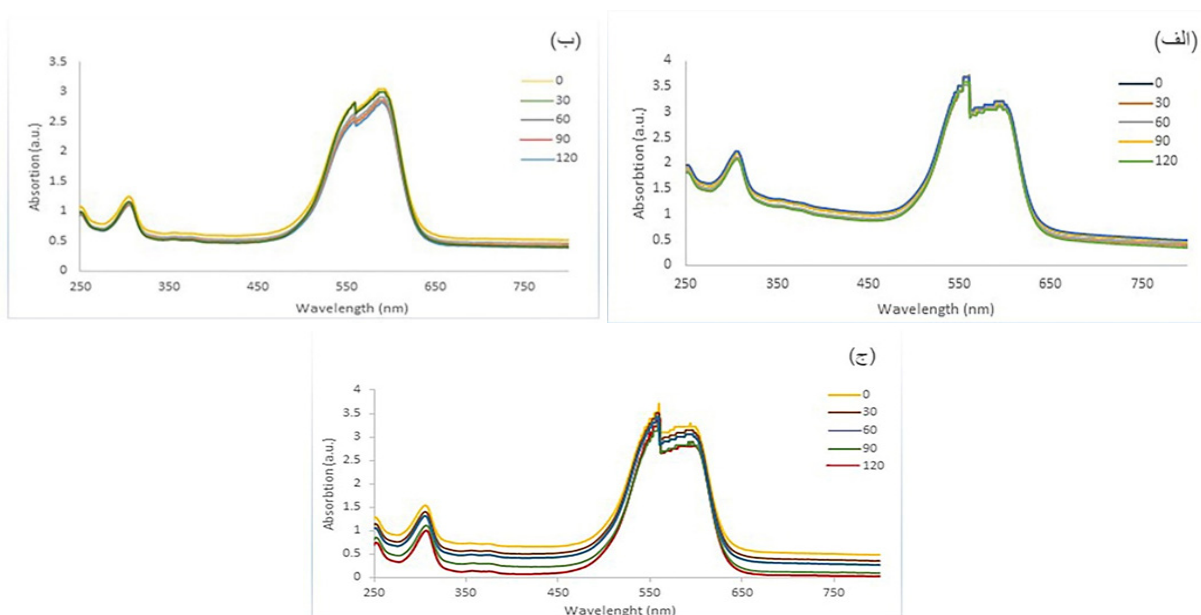


شکل ۸: تغییرات بیشینه جذب رنگ متیل نارنجی در (الف) حضور نانوالیاف SnO_2 (ب) حضور نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ (ج) حضور نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$

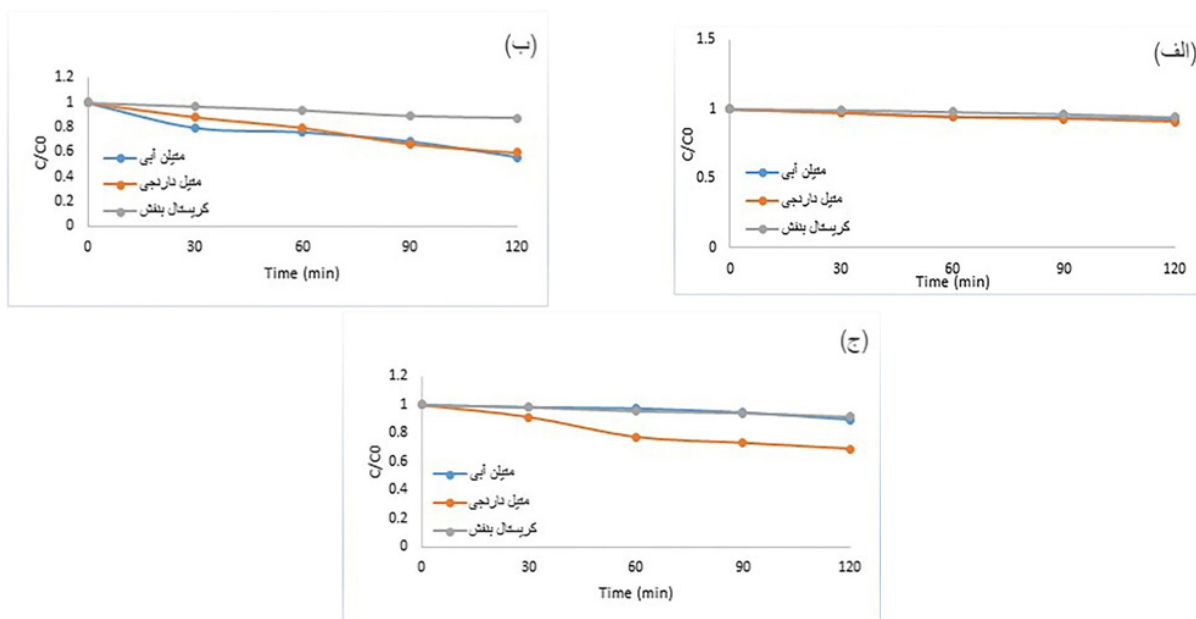
آنالیز FT-IR نمونه‌ها به منظور تعیین گروه‌های عاملی و شناسایی نوع پیوندهای موجود در ساختار نانوالیاف تولیدی به کار گرفته شده‌است. همانطور که در شکل‌های ۶ (الف و ب) مشخص است، وجود قله‌ای در حوالی مکانی با عدد موج بین محدوده 690 cm^{-1} - 672 را می‌توان به ارتعاشات پیوند Sn-O-Sn صفحات بلوری نمونه SnO_2 نسبت داد و نماینده حضور دی اکسید قلع در ساختار نمونه‌های تولیدی دانست. همچنین قله‌های موجود در محدوده عدد موج بین $800 - 740\text{ cm}^{-1}$ در شکل‌های ۶ (پ و ج)، مربوط به ارتعاشات پیوند Si-O-Si ناشی از وجود SiO_2 در نانوالیاف

در ادامه به جهت بررسی عناصر نانوالیاف به آنالیز عنصری EDX و Xmap نمونه‌ها پرداختیم. نمودارهای موجود در شکل ۴ (الف، ب و پ) به ترتیب نتایج حاصل از آنالیز EDX گرفته شده از نانوالیاف SnO_2 خالص، نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ در حالت خام و کلسینه شده را نشان می‌دهد، که در هیچ یک از نانوالیاف‌های سنتز شده شاهد عنصر ناخالصی نمی‌باشیم.

در شکل ۵ (الف، ب و ج) به جهت بررسی توزیع عناصر در نانوالیاف‌های سنتز شده به آنالیز Xmap پرداختیم. در آنالیز Xmap شاهد توزیع یکنواخت عناصر در نمونه‌های سنتز شده می‌باشیم.



شکل ۹: تغییرات بیشینه جذب رنگ کریستال بنفش در حضور نانوالیاف (الف) SnO_2 (ب) هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ (ج) هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$



شکل ۱۰: نمودار تغییرات غلظت رنگ‌های متیلن آبی، متیل نارنجی و کریستال بنفش در حضور نانوالیاف (الف) SnO_2 (ب) هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ (ج) هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$

۷ (ب)، ۸ (ب) و ۹ (ب) با تشکیل نانوالیاف هسته-پوسته و در نظر گرفتن SiO_2 به عنوان پوسته این نانوالیاف، شاهد کاهش قله جذب رنگ‌ها هستیم. با این حال با در نظر گرفتن SnO_2 به عنوان پوسته و SiO_2 به عنوان هسته در شکل‌های ۷ (ج)، ۸ (ج) و ۹ (ج)، قله جذب بطور محسوسی نسبت به تغییرات قله‌های جذب رنگ‌ها برای نانوالیاف $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ و SnO_2 کاهش یافته است، که تاییدی بر اثر مثبت فعالیت فتوکاتالیستی نانوالیاف $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ می‌باشد که در نتیجه آن شاهد کاهش در غلظت رنگ‌های بکار رفته در آزمایش، می‌باشیم. همچنین، بر اساس این نمودارها بیشینه جذب آلاینده‌های متیلن آبی، متیلن نارنجی و کریستال بنفش به ترتیب در ۶۶۴، ۴۶۰ و ۵۹۰ نانومتر است که با افزایش زمان تابش نور فرابنفش بیشینه جذب آن‌ها کاهش می‌یابد.

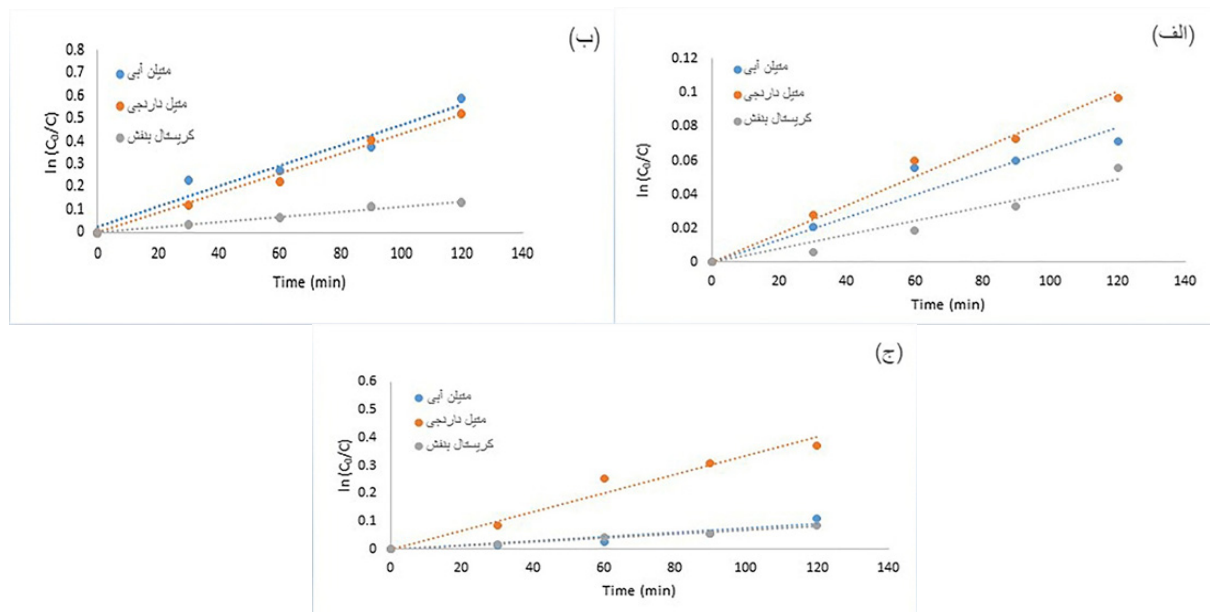
در شکل (۱۰)، به جهت بررسی متفاوتی از فعالیت فتوکاتالیستی نانوالیاف‌های SnO_2 ، هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ و هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ ، نمودار تغییرات غلظت را رسم می‌کنیم که در آن C_0 غلظت اولیه‌ی محلول و C غلظت محلول در زمان t است و درصد جذب نانوالیاف‌ها با رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

$$\eta = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (1)$$

همچنین به منظور مقایسه اطلاعات به دست آمده از عملکرد فتوکاتالیستی نانوالیاف ساخته شده SnO_2 خالص، هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ و $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ نمودارهای لگاریتمی شدت قله جذب رنگ بر روی مقدار اولیه آن در غیاب تابش نور فرابنفش، برحسب

هسته-پوسته می‌باشد. همچنین قله ظاهر شده در محدوده عدد موج بین $1640 - 1620 \text{ cm}^{-1}$ ، در هر چهار طیف معرف حضور ارتعاشات خمشی گروه‌های هیدروکسیل (OH) ناشی از مولکول‌های جذب شده بر روی سطح نانوالیاف می‌باشد. قله ظاهر شده در حدود عدد موج 3400 cm^{-1} را می‌توان حاکی از ارتعاشات پیوند O-H از جنس ارتعاشات کششی دانست. قله‌های موجود در نواحی دارای عدد موج حدود 2900 cm^{-1} بیانگر ارتعاشات کششی نامتقارن پیوند C-H ناشی از باقی ماندن PVP در نمونه می‌باشد که به وضوح در طیف IR همه نمونه‌ها دیده می‌شود. علاوه بر آن، بررسی نمودارهای موجود، حضور قله در نواحی بین $1670 - 1630 \text{ cm}^{-1}$ را آشکار می‌سازد که وجود دی‌اکسیدکربن به دلیل قرار گرفتن در معرض هوا را نشان می‌دهد. همچنین وجود قله در محدوده عدد موج بین $1670 - 1630 \text{ cm}^{-1}$ نیز نشان دهنده وجود گروه عاملی C=O می‌باشد [۲۲-۲۵].

به جهت بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نانوالیاف کلسینه شده در دمای 500 درجه سانتی‌گراد، از رنگ‌های متیل نارنجی، متیلن آبی و کریستال بنفش به عنوان آلاینده استفاده شده است. محلول ناشی از حضور هریک از نانوالیاف مختلف SnO_2 خالص، هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ و $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ در محلول رنگی تهیه شده، در زمان‌های مختلف تحت تابش نور فرابنفش در دمای اتاق قرار گرفتند. با توجه به نمودارهای بدست آمده در شکل‌های ۷ (الف)، ۸ (الف) و ۹ (الف) مشاهده می‌شود که هیچگونه تغییرات محسوسی در قله جذب رنگ‌ها با حضور نانوالیاف خالص SnO_2 در معرض نور UV رخ نداده است. در نمودارهای نشان داده شده در شکل‌های



شکل ۱۱: نمودار آهنگ تجزیه فتوکاتالیستی رنگ‌های متیلن آبی، متیلن نارنجی و کریستال بنفش در حضور نانوالیاف (الف) SnO_2 (ب) هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ (ج) هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$

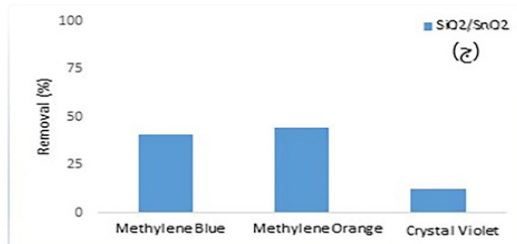
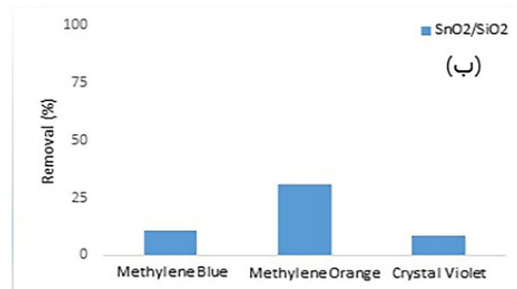
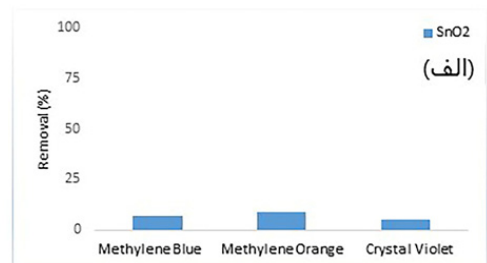
با درصد حذف و تجربه دو نانوالیاف دیگر در شرایط یکسان بیشتر است.

۴- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر، به منظور بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نانوالیاف کامپوزیت هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ ، $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ و نانوالیاف SnO_2 با استفاده از فرآیند الکترورسی سنتز شدند. تصاویر SEM نشان می‌دهد که نانوالیاف‌های سنتز شده دارای ساختاری پیوسته می‌باشند و نانوالیاف هسته-پوسته قطری برابر با ۵۵۰ نانومتر دارند که در مقایسه با نانوالیاف SnO_2 خالص که بطور میانگین قطری برابر ۳۸۰ نانومتر دارد، بیشتر است. تصاویر حاصل از TEM، ساختار هسته-پوسته بودن نانوالیاف $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ را تایید می‌کند. نتایج حاصل از آنالیز XRD نشان می‌دهد نانوالیاف قبل از فرآیند کلسینه، دارای ساختاری آمورف می‌باشند و پس از عمل کلسینه شدن ساختاری بلوری دارند و شدت نسبی قله‌های پراش نانوکریستال‌های SnO_2 خالص در مقایسه با شدت نسبی قله‌های پراش نانوکریستال‌های هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ بیشتر است که حاکی از کاهش خاصیت کریستالی اکسید قلع، در حضور اکسید سیلیسیوم می‌باشد. بررسی فعالیت فتوکاتالیستی این نانوالیاف‌ها بر روی سه آلاینده متیل نارنجی، متیلن‌آبی و کریستال بنفش تحت تابش یک لامپ UV نشان می‌دهد که نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ در هر سه آلاینده با درصد تجزیه ۴۰/۵۸ در متیلن‌آبی، ۴۴/۴۴ در متیل نارنجی و ۱۲/۳۱ در کریستال بنفش فعالیت فتوکاتالیستی بهتری را نسبت به نانوالیاف تک لایه SnO_2 و نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ از خود نشان می‌دهد.

مدت زمان قرارگیری در معرض تابش نور فرابنفش در شکل (۱۱) ترسیم شده است. با استفاده از شیب نمودار لگاریتمی سرعت انجام واکنش تجزیه رنگ با اندازه گیری نسبت غلظت‌ها برحسب زمان تابش، اندازه‌گیری شده است. بر این اساس سرعت واکنش تجزیه برای رنگ‌های متیلن‌آبی، متیل نارنجی و کریستال بنفش در نانوالیاف SnO_2 خالص در شکل ۱۱ (الف) به ترتیب 4×10^{-4} ، 8×10^{-4} و 4×10^{-3} (ب) 4×10^{-3} ، 4×10^{-3} و 8×10^{-4} و در نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ در شکل ۱۱ (ج) 8×10^{-4} ، 3×10^{-3} و 8×10^{-4} می‌باشد که نشان‌دهنده این است که سرعت واکنش‌های فتوکاتالیستی در نانوالیاف‌های هسته-پوسته بیشتر از نانوالیاف تک لایه است که از بین آن دو نانوالیاف؛ فعالیت تخریب فتوکاتالیستی $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ بیشتر می‌باشد.

در شکل (۱۲) درصد تجزیه فتوکاتالیستی سه نوع رنگ متیلن‌آبی، متیل نارنجی و کریستال بنفش در حضور نانوالیاف تک لایه SnO_2 ، نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ و $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ با یکدیگر مقایسه شده که نشان می‌دهد نانوالیاف هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ دارای درصد تجزیه ۴۰/۵۸ در متیلن‌آبی، ۴۴/۴۴ در متیل نارنجی و ۱۲/۳۱ در کریستال بنفش می‌باشد که در مقایسه



شکل ۱۲: درصد تجزیه فتوکاتالیستی سه نوع رنگ آلی توسط نانوالیاف (الف) SnO_2 خالص (ب) هسته-پوسته $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ (ج) هسته-پوسته $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$

۵- مراجع

- [1] Wang C, Sun Z, Zheng Y, Hu YH. Recent progress in visible light photocatalytic conversion of carbon dioxide. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019;7(3):865-87. <https://doi.org/10.1039/C8TA09865D>
- [2] Lia D, Liua H, Pengb W, Xuc F. Effect of inorganic ions on the photocatalytic treatment of methylene blue by reduced graphene oxide. *Desalination and Water Treatment*. 2019 Mar 1;143:314-22. [10.5004/dwt.2019.23547](https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23547)
- [3] Tanaka S, Ichikawa T. Effects of photolytic pretreatment on biodegradation and detoxification of surfactants in anaerobic digestion. *Water science and technology*. 1993 Oct;28(7):103-10. <https://doi.org/10.2166/wst.1993.0149>
- [4] Fujita D, Ueda Y, Sato S, Mizuno N, Kumasaka T, Fujita M. Self-assembly of tetravalent Goldberg polyhedra from 144 small components. *Nature*. 2016 Dec 22;540(7634):563-6. <https://doi.org/10.1038/nature20771>
- [5] Machín A, Fontánz K, Arango JC, Ortiz D, De León J, Pinilla S, Nicolosi V, Petrescu FI, Morant C, Márquez F. One-Dimensional (1D) nanostructured materials for energy applications. *Materials*. 2021 May 17;14(10):2609. <https://doi.org/10.3390/ma14102609>
- [6] Matysiak W, Tański T. Analysis of the morphology, structure and optical properties of 1D SiO_2 nanostructures obtained with sol-gel and electrospinning methods. *Applied Surface Science*. 2019 Sep 30;489:34-43. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.090>
- [7] Osali S, Esfahani H, Karami HR. Photoluminescence and IR properties of Al doped ZnO nanofibers. *Journal of Advanced Materials and Technologies*. 2020 Feb 20;8(4):9-17. <https://doi.org/10.30501/jamt.2020.104190>
- [8] Bhattacharya S, Roy I, Tice A, Chapman C, Udangawa R, Chakrapani V, Plawsky JL, Linhardt RJ. High-conductivity and high-capacitance electrospun fibers for supercapacitor applications. *ACS applied materials & interfaces*. 2020 Apr 10;12(17):19369-76. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21696>
- [9] Kumar A, Sinha-Ray S. A review on biopolymer-based fibers via electrospinning and solution blowing and their applications. *Fibers*. 2018 Jun 26;6(3):45. <https://doi.org/10.3390/fib6030045>
- [10] Karim M, Fathi M, Soleimani-Zad S. Incorporation of zein nanofibers produced by needle-less electrospinning within the casted gelatin film for improvement of its physical properties. *Food and Bioprocess Processing*. 2020 Jul 1;122:193-204. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2020.04.006>
- [11] Afzaal A, Farrukh MA. Zwitterionic surfactant assisted synthesis of Fe doped SnO_2 - SiO_2 nanocomposite with enhanced photocatalytic activity under sun light. *Materials Science and Engineering: B*. 2017 Sep 1;223:167-77. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.06.015>
- [12] Peng L, Zheng RR, Feng DW, Yu H, Dong XT. Synthesis of eco-friendly porous g-C₃N₄/ SiO_2 / SnO_2 composite with excellent visible-light responsive photocatalysis. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020 Feb 1;13(2):4275-85. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.07.009>
- [13] Zakir O, Idouhli R, Elyaagoubi M, Khadiri M, Aityoub A, Koumya Y, Rafqah S, Abouelfida A, Outzourhit A. Fabrication of TiO_2 nanotube by electrochemical anodization: toward photocatalytic application. *Journal of Nanomaterials*. 2020 Dec 28;2020:1-1. <https://doi.org/10.1155/2020/4745726>
- [14] Ren W, Yang J, Chen W, Zhang J, Sun Y, Zheng Y, Zhao H, Liang B. In situ synthesis of novel 0D/2D SnO_2 nanoparticles/ SnS_2 nanosheets S-scheme heterojunction for enhancing the photocatalytic pollutant degradation. *Materials Research Bulletin*. 2022 Sep 1;153:111884. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111884>
- [15] Yu Y, Yao B, Cao B, Ma W. Morphology-controlled Fabrication of SnO_2 / ZnO Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Performance. *Photochemistry and photobiology*. 2019 Sep;95(5):1131-41. <https://doi.org/10.1111/php.13101>
- [16] Aslam N, Farrukh MA, Karim S. Sensitization of Sm/SnO_2 - SiO_2 Nanocomposite with Zwitterionic Surfactant for Enhanced Photocatalytic Performance under Sunlight. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2019 Aug;93:1610-9. <https://doi.org/10.1134/S0036024419080211>
- [17] Veisi H, Razeghi S, Mohammadi P, Hemmati S. Silver nanoparticles decorated on thiol-modified magnetite nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Pr-S-Ag) as a recyclable nanocatalyst for degradation of organic dyes. *Materials Science and Engineering: C*. 2019 Apr 1;97:624-31. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.076>
- [18] Kitsou I, Panagopoulos P, Maggos T, Tsetsekou A. ZnO-coated SiO_2 nanocatalyst preparation and its photocatalytic activity over nitric oxides as an alternative material to pure ZnO. *Applied Surface Science*. 2019 Apr 15;473:40-8. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.146>
- [19] Sharma M, Singh J, Basu S. Efficient metal ion adsorption and photodegradation of Rhodamine-B by hierarchical porous Fe-Ni@ SiO_2 monolith. *Microchemical Journal*. 2019 Mar 1;145:708-17. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.042>
- [20] Wang W, Chen H, Fang J, Lai M. Large-scale preparation of rice-husk-derived mesoporous $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ as efficient and promising photocatalysts for organic contaminants degradation. *Applied Surface Science*. 2019 Feb 15;467:1187-94. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.275>
- [21] Liu Y, Yang P, Li J, Matras-Poštölek K, Yue Y, Huang B. Formation of $\text{SiO}_2 @ \text{SnO}_2$ core-shell nanofibers and their gas sensing properties. *RSC advances*. 2016;6(16):13371-6. <https://doi.org/10.1039/C5RA25878B>
- [22] Soltani Naseri, Hamidinejad. Characterization and determination of photocatalytic efficiency of SiO_2 nanofibers made by electrospinning method. *Nanomaterials*. 2021 Sep 23; 13(47):165-72. <https://doi.org/10.1001/1.20086156.1400.13.47.2.8> (In Persian)
- [23] Khan D, Rehman A, Rafiq MZ, Khan AM, Ali M. Improving the optical properties of SnO_2 nanoparticles through Ni doping by sol-gel technique. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*. 2021 Jan 1;4:100079. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.07.009>

crgsc.2021.100079

[24] Ferreira CS, Santos PL, Bonacin JA, Passos RR, Pocrifka LA. Rice husk reuse in the preparation of SnO₂/SiO₂ nanocomposite. Materials Research. 2015 May;18:639-43.

[25] Li J. The preparation and photocatalytic activity of CdS/(Ca-Ta₂O₅-SiO₂) composite photocatalyst under visible light. Journal of Solid State Chemistry. 2018 Feb 1;258:634-9. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.11.024>