



سنتر و بررسی کارایی فتوکاتالیستی نانوچندسازه SnO_2 دکوریت شده با ZnO تخریب در 402 دی کلروفنل

زهرا عبداللهی جوبنی، سید سیامک اشرف طالش*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت

چکیده: در این پژوهش، نانوذرات SnO_2 خالص و SnO_2 - ZnO با نسبت وزنی $(1:5)$ ، $(1:1)$ ، $(1:2)$ و $(1:3)$ به روش سل ژل سنتز شدند. ساختار، ریخت‌شناسی، طیف جذب و فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات با استفاده از آنالیزها XRD، FE-SEM و طیف‌سنجی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس آنالیز XRD، اندازه کریستالی نانوذرات SnO_2 و SnO_2 - ZnO به ترتیب ۱۴ و ۱۰ نانومتر به دست آمد. تصاویر FE-SEM نشان داد که اندازه ذرات در حدود ۳۰-۱۰ نانومتر است. فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات با تخریب آلاینده آلی 402 -دی کلروفنل تحت تابش فرابنفش (UV) بررسی شد. نتایج تجربی نشان داد که نانوذرات $(1:2)$ SnO_2 - ZnO با تخریب برابر با ۵۶/۴۴ درصد دارای بالاترین عملکرد فتوکاتالیستی است. بررسی‌های سینتیکی نشان داد که تخریب فتوکاتالیستی 402 -دی کلروفنل از معادله سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند.

واژگان کلیدی: تخریب فتوکاتالیستی، سل ژل، نانوذرات SnO_2 ، نانوذرات SnO_2 - ZnO ، 402 -دی کلروفنل.

s_ashraf@guilan.ac.ir

خاصی از آلاینده‌های آلی هستند که به طور گسترده در منابع آبی و خاک وجود دارند، بطوریکه در برابر تخریب مقاوم بوده و برای مدت طولانی در محیط باقی می‌مانند. این آلاینده‌ها در برخی از فرایندهای تولید صنعتی مانند سموم دفع آفات، رنگ‌ها، حلال‌ها، مواد دارویی، مواد شیمیایی نگهدارنده چوب و چسب تولید می‌شوند [۳ و ۴]. فرایند تخریب زیستی علف‌کش‌ها و آفت‌کش‌ها یکی دیگر از منابع تولید کلروفنل‌ها در محیط زیست محسوب می‌شود [۵].

کلروفنل‌ها، به دلیل سمیت بالا و تجزیه ناپذیری، آلاینده‌های زیست محیطی شناخته شده‌ای هستند. به طور خاص، 402 -دی کلروفنل (2,4-DCP) توسط سازمان حفاظت محیط زیست

۱- مقدمه

رشد جمعیت جهان و کاهش منابع آب آشامیدنی، نیاز جوامع به آب را روز به روز بیشتر می‌کند. بنابراین، کمبود آب و افزایش آلودگی‌ها باعث شده که تامین آب مورد نیاز به یکی از مشکلات قابل توجه جهان تبدیل شود. تصفیه موثر پساب‌ها می‌تواند عامل ارزشمندی برای جلوگیری از نفوذ آلودگی‌ها و صرفه‌جویی در استفاده از منابع آبی باشد [۱].

یکی از مهمترین منابع آلودگی محیط زیست، آلاینده‌های آلی هستند که تهدید جدی برای سلامت انسان، حیوان، محیط زیست و به ویژه منابع آبی محسوب می‌شوند. این مواد غیرقابل تجزیه و پایدار بوده و باید از محیط خارج شوند [۲]. کلروفنول‌ها گروه

¹ 2,4-dichlorophenol

آمریکا^۱ (EPA) به عنوان آلاینده الویت‌دار معرفی شده است [۶]. بنابراین، حذف این آلاینده‌های آلی و خطرناک برای حفظ محیط زیست لازم و ضروری است و ترکیبات ارگانوکلره سمی و مقاوم در سامانه‌های آبی باید به گونه‌های بی ضرر تبدیل شوند. کلروفنل‌ها از طریق تماس با چشم، پوست و تنفس سلامت انسان را به خطر می‌اندازند بطوریکه در اثر تماس با چشم سبب سوزش و کوری می‌شوند. در صورت استنشام به دستگاه تنفسی آسیب رسانده و بلعیدن آن موجب مرگ انسان می‌شود [۷]. این ترکیبات دارای یک حلقه بنزنی، اتم‌های کلر و گروه هیدروکسیل هستند که سمیت آن‌ها بستگی به تعداد اتم‌های کلر و موقعیت آن‌ها دارد [۵]. ۴۰۲-دی‌کلروفنول یکی از مشتقات فنل است که از طریق منابع متفاوت وارد آب و پساب می‌شود. این آلاینده در حالت خالص بی رنگ و به صورت کریستال‌های جامد است و بسیار سمی و پایدار بوده و غیر قابل تجزیه زیستی است، بنابراین یافتن روش‌های کم هزینه و جدید برای حذف آن‌ها امری ضروری است [۹و۸].

بیشترین غلظت قابل قبول ترکیبات فنلی در آب آشامیدنی براساس استاندارد آمریکا ۱ mg/l است [۱۰]. بنابراین پساب‌های آلوده به این ترکیبات قبل از تخلیه به منابع پذیرنده باید تصفیه شوند. روش‌های متفاوتی از قبیل جذب، استخراج با استفاده از حلال‌ها، جداسازی غشایی، اکسایش پیشرفته (AOPs)^۲، روش‌های الکتروشیمیایی و... برای حذف ترکیبات فنلی وجود دارند [۱۱]. فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOP) به عنوان روشی قدرتمند برای تبدیل آلاینده‌ها به مواد بی ضرر به نظر می‌رسند [۱۲]. AOPها بر اساس تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ($\cdot\text{OH}$) عمل می‌کنند. این رادیکال‌ها اکسیدکننده‌های قوی هستند و می‌توانند آلاینده‌های موجود در آب را تخریب کنند. در میان AOPها، فرایندهای فتوکاتالیستی به طور گسترده، به عنوان یک فناوری موثر برای تصفیه آب مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در فرایند فتوکاتالیستی از یک کاتالیست نیمه رسانا در حضور نور فرابنفش یا مرئی استفاده می‌شود. هنگامی که کاتالیست، تابشی را دریافت می‌کند الکترون‌ها برانگیخته شده و از نوار ظرفیت به سمت نوار هدایت انتقال می‌یابند که حاصل این برانگیختگی نوری، تولید

جفت الکترون-حفره است. تعدادی از این الکترون-حفره‌ها به سطح کاتالیست رفته و با مولکول‌های موجود در سطح ذرات واکنش می‌دهند و گونه‌های فعالی تولید می‌کنند که این گونه‌ها باعث پیش بردن واکنش‌های بعدی می‌شوند. در واقع با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل باعث تجزیه و تخریب آلاینده‌ها شده و مولکول‌های آلی به مولکول‌های کوچکتر و در نهایت به کربن دی‌اکسید و آب تبدیل می‌شوند [۱۳]. برجسته‌ترین اکسیدهای فلزی عبارتند از: تیتانیم دی‌اکسید (TiO_2)، روی اکسید (ZnO)، قلع دی اکسید (SnO_2) و... در بین فتوکاتالیست‌های متفاوت انتظار می‌رود که SnO_2 به دلیل ویژگی عالی مانند شفافیت، حساسیت به نور زیاد، کم هزینه، رسانندگی بالا و دوستدار محیط زیست، یک فتوکاتالیست قدرتمند برای تخریب آلاینده‌های آلی در محلول‌های آبی باشد. SnO_2 یک نیم‌رسانا از نوع n است که دارای گاف انرژی ۳/۶ eV است [۱۴]. برای جلوگیری از سرعت زیاد بازترکیبی الکترون-حفره‌ها تلاش‌هایی در زمینه اصلاح و افزایش فعالیت فتوکاتالیستی اختصاص داده شده است [۱۵]. مطالعات گذشته نشان می‌دهد که یکی از موثرترین روش‌ها برای کاهش بازترکیبی الکترون-حفره‌ها اتصال دو نانوذره نیم‌رسانا با پهنای گاف انرژی متفاوت است [۱۴].

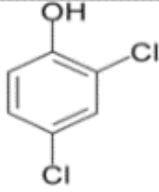
گزارش‌های بسیاری برای توصیف تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌های آب با نانوذرات گوناگون از جمله Ag-TiO_2 [۱۶]، TiO_2 [۱۷]، Au-SnO_2 [۱۸]، ZnO-SnO_2 [۱۹-۲۱]، $\text{TiO}_2-\text{SnO}_2$ [۲۲]، TiO_2-ZnO [۲۳] و... وجود دارد.

سرتیپ^۳ و همکارانش [۲۴] ویژگی فتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 دوپ شده با نقره را برای حذف ۴۰۲-دی کلروفنل تحت نور مرئی مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها با کاتالیست ۱/۶۸٪ وزنی نقره در TiO_2 به بهترین فعالیت فتوکاتالیستی دست یافتند. چونگ‌سن^۴ و همکارانش [۲۵] نانوساختار ZnO دوپ شده با ساماریوم (Sm) را سنتز کردند و مطالعات فتوکاتالیستی نشان داد که Sm/ZnO تخریب بسیار خوبی از ۴۰۲-دی کلروفنل در مقایسه با ZnO خالص و TiO_2 تجاری را تحت تابش نور مرئی به نمایش گذاشته است. شرلی^۵ و همکارانش [۲۶] نانوذرات

3 -Sartep
4 -Chung Sin
5 -Sherly

1 -Environmental Protection Agency
2 -Advanced oxidation process

جدول ۱: مشخصات اصلی آلایندہ

نام آلایندہ	۲ و ۴-دی کلروفنل
ساختار شیمیایی	
وزن مولکولی	۱۶۳ گرم بر مول
فرمول مولکولی	C ₆ H ₄ Cl ₂ O

ZnO-CuO را برای تخریب ۲ و ۴-دی کلروفنل مورد بررسی قرار دادند که نانوذرات با نسبت مولی ۱:۲ بهترین فعالیت فتوکاتالیستی را تحت نور مرئی نشان داد و روند تخریب فتوکاتالیستی از سینتیک شبه مرتبه اول پیروی کرد. زو^۱ و همکاران [۲۷] موفق به ساخت نانوذرات SnO₂-ZnO و ZnO، SnO₂ به روش آب گرمایی شدند و از آن برای فعالیت فتوکاتالیستی و تخریب آلایندہ رنگی متیلن بلو تحت نور UV استفاده کردند. نتایج این پژوهش نشان داد که فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات پس از اصلاح تغییر قابل توجهی می‌کند.

در این پژوهش، هدف، سنتز و اصلاح نانوذرات قلع دی‌اکسید با نسبت‌های متفاوت اکسید روی به روش سل‌ژل به منظور بررسی فعالیت فتوکاتالیستی این نانوذرات برای تخریب آلایندہ آلی ۲ و ۴-دی کلروفنل است که برای نخستین بار در پژوهش حاضر انجام شد. همچنین، بررسی ساختاری نانوذرات سنتز شده و رفتار سینتیکی فرایند تخریب نیز مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد مورد استفاده

از ۲ و ۴-دی کلروفنل به‌عنوان آلایندہ آلی برای بررسی فعالیت فتوکاتالیستی استفاده شد که دارای بیشترین مقدار جذب در $\lambda_{max}=230\text{nm}$ است. جدول ۱ مشخصات اصلی آلایندہ را نشان می‌دهد. برای تهیه نانوذرات از کلرید قلع ۲ آبه (SnCl₂·2H₂O, M=225.63، استات روی ۲ آبه (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, M=219.49) متانول، آب یون‌زدایی شده، سود و محلول آمونیاک استفاده شد. تمام مواد مورد استفاده در پژوهش حاضر از فراورده‌های شرکت مرک آلمان هستند.

۲-۲- روش سنتز نانوذرات SnO₂

برای تشکیل نانوذرات قلع دی‌اکسید، ابتدا قلع کلرید به آب مقطر افزوده شد و برای رسیدن به حلالیت کامل به مدت ۱ ساعت تحت هم‌وزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس، در حالی که محلول در حال هم‌خوردن بود محلول آمونیاک به آرامی و قطره قطره افزوده و محلول سفید شیری به مدت ۱ ساعت دوباره هم‌زده شد. در مرحله بعدی، محلول به مدت ۱۵ دقیقه گریزانه شد و با خارج کردن مایع، رسوب حاصل در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷ ساعت در آن قرار داده شد تا خشک شود و سپس، در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد برای تشکیل نانوذرات SnO₂ در کوره کلسینه شد. در نهایت رنگ ذرات به خاکستری متمایل شد.

۳-۲- روش سنتز نانوذرات SnO₂-ZnO

در این مرحله نانوذرات SnO₂ تهیه شده در مرحله قبل به متانول افزوده شد و برای هم‌گن کردن به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک قرار داده شد و به مدت ۱۵ دقیقه تحت هم‌وزن مغناطیسی قرار گرفت. در مرحله بعدی، استات روی ۲ آبه با نسبت‌های متفاوت به مخلوط افزوده و دوباره به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. از آنجایی که محلول حاصل اسیدی است، با سود ۱ مولار در pH=9 تنظیم شد. در این مرحله، تعلیق ژله‌ای سفید رنگی به دست آمد. در نهایت رسوب حاصل گریزانه شد و به منظور خشک شدن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷ ساعت قرار داده شد. سرانجام پودر خاکستری روشن به دست آمد.

$$\text{درصد تخریب} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، C_0 غلظت اولیه 2,4-DCP، C غلظت ماده در زمان t ، A_0 جذب اولیه و A جذب ماده در زمان t است.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- آنالیز پراش پرتو X

شکل ۱ الگوی XRD نانوذرات SnO_2 و $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ (۱:۲) سنتز شده را نشان می‌دهد. تمام پیک‌های نشان داده شده برای SnO_2 با ساختار تتراگونال، مربوط به صفحات با شاخص‌های میلر (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۱۱۱)، (۲۱۱)، (۲۲۰)، (۰۰۲)، (۳۱۰)، (۱۱۲)، (۳۰۱)، (۲۰۲)، (۳۲۱) است که با الگوی استاندارد (JCPDS^۵-NO.41-1445) مطابقت می‌کند [۲۹]. نتایج حاصل نشان دهنده این است که سنتز نانوذرات روی اکسید بر سطح SnO_2 موفقیت آمیز بوده است و پیک‌های جدیدی که مربوط به نانوذرات ZnO با ساختار شش‌وجهی، ظاهر شده است. این پیک‌ها مربوط به صفحات با شاخص‌های میلر (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲)، (۲۰۱)، (۲۰۲) هستند که با الگوی استاندارد (JCPDS-NO.36-1451) مطابقت می‌کند [۳۰]. شدت پیک‌ها و عرض به نسبت کم آن‌ها نشان می‌دهد که فراورده‌ها دارای بلورینگی بالایی هستند اما با افزودن ناخالصی، از بلورینگی نمونه کاسته می‌شود، این امر به دلیل شکل‌گیری پیوندهای Sn-O-Zn در سطح نانوجندسازه است که مانع از رشد کریستال‌های Sn شده و باعث کاهش اندک شدت پیک‌ها می‌شود. اندازه بلورهای ذرات تهیه شده با استفاده از معادله‌ی شرر محاسبه شد [۳۱]:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} \quad (2)$$

در این معادله D اندازه متوسط بلورها، K ثابت شرر ($K=0.89$)، B پهنای قله ماکزیمم در نصف ارتفاع، λ طول موج پرتو X و θ زاویه پراش برحسب درجه هستند. با این معادله، اندازه بلور ذرات SnO_2 و $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ به ترتیب ۱۴ و ۱۰ نانومتر محاسبه شد. از این نمودار کامل مشخص است که مخلوط نانوذرات قلع

نانوذرات سنتز شده با نسبت‌های وزنی متفاوت به صورت (۰/۵): $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ (۱:۱)، $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ (۱:۲)، $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ (۱:۳) نام‌گذاری شدند.

۴-۲- شناسایی نانوذرات

نانوذرات سنتز شده تحت آنالیزهای متفاوت قرار گرفت. با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس^۱ (XRD) مدل D8BRUKER ساخت کشور هلند، ساختار و اندازه کریستال نمونه‌ها بررسی شد. برای تحلیل ریخت‌شناسی و تعیین اندازه ذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۲ (FE-SEM) مدل MR1A III کمپانی TESCAN، ساخت کشور چک استفاده شد. عناصر تشکیل دهنده ذرات سنتز شده به کمک طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۳ (EDX-MAP) مدل MR1A III ساخت کشور فرانسه مشخص شد. بررسی ویژگی فتوکاتالیستی و طیف جذب نانوذرات با دستگاه طیف‌سنجی^۴ UV-Vis (Varian-Cary 50 Bio) انجام شد.

۵-۲- اندازه‌گیری فعالیت فتوکاتالیستی

۱۰۰ میلی لیتر محلول ۲ و ۴-دی کلروفنل با غلظت اولیه 30 mg/l به عنوان آلاینده برای بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات SnO_2 و $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ استفاده شد. 10 mg از نانوذرات تهیه شده به محلول افزوده شد. محلول به مدت ۳۰ دقیقه در اتاقک تاریک همزده شد تا نانوذرات و آلاینده به تعادل جذب و واجذب برسند. سپس محلول به مدت ۲۴۰ دقیقه تحت تابش لامپ فرابنفش (۱۵ وات-فیلیس) قرار گرفت. فاصله لامپ و سطح تابش ۱۵ سانتی‌متر تنظیم شد. در طی فرایند تخریب، برای بررسی غلظت آلاینده، در فواصل زمانی مشخص (هر ۳۰ دقیقه) به مقدار ۶ میلی‌لیتر از محتویات بشر نمونه برداری انجام شد و به منظور جداسازی ذرات معلق بلافاصله گریزانه شد. در نهایت، مقدار جذب آلاینده با دستگاه طیف سنجی UV-Vis در طول موج ماکزیمم 230 nm ثبت شد. درصد تخریب آلاینده با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد [۲۸]:

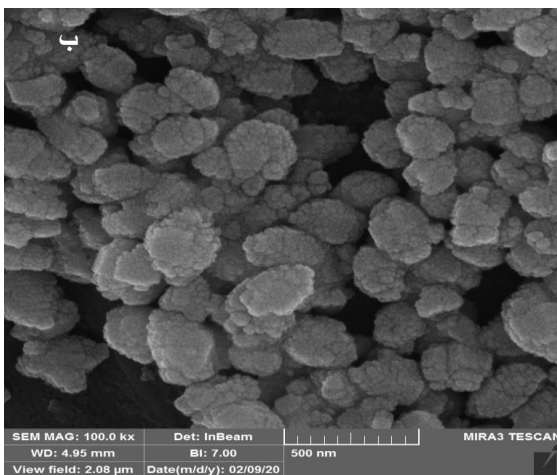
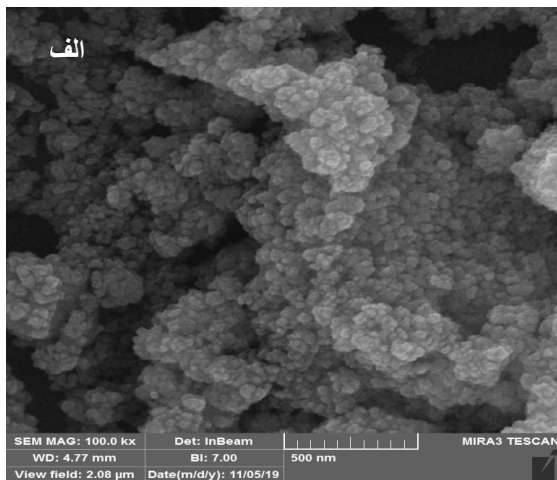
1-X-Ray Diffraction

2-Field Emission Scanning Electron Microscopes

3-Energy-Dispersive X-Ray

4-Ultraviolet-visible

نانوچندسازه سنتز شده درحالی که اندازه بلور کاهش یافت، افزایش یافته است.

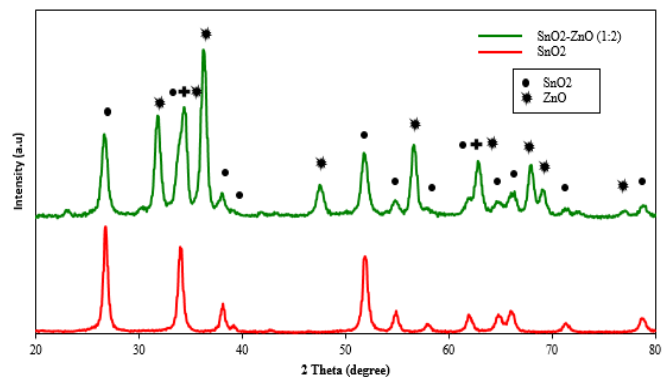


شکل ۲- تصاویر FE-SEM نانوذرات (الف) SnO₂ (ب) SnO₂-ZnO

۳-۳- طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)

برای شناسایی عناصر تشکیل‌دهنده نمونه به شکل نیمه کمی از آنالیز EDX استفاده شد. نتایج آنالیز EDX نانوذرات سنتز شده در شکل ۳ الف و ب نشان داده شده است. شکل ۳ الف مربوط به نانوذرات SnO₂ است که حضور عناصر قلع و اکسیژن را تایید می‌کند و شکل ۳ ب مربوط به نانوچندسازه SnO₂-ZnO است که پیک‌های مربوط به حضور عناصر اکسیژن، قلع و روی را نشان داده و حضور عنصر روی را تایید می‌کند که نمونه حاوی مقدار قابل توجهی روی است.

دی‌اکسید و روی اکسید فاز جدیدی را تشکیل نمی‌دهند و ترکیبی از SnO₂ چهاروجهی و ZnO شش‌وجهی است.

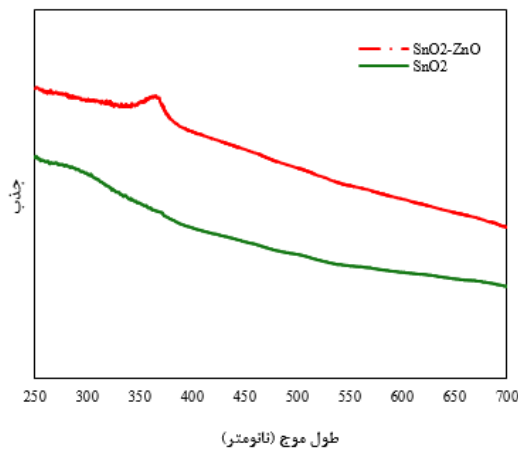


شکل ۱- الگوی XRD نانوذرات SnO₂ و SnO₂-ZnO (۱:۲)

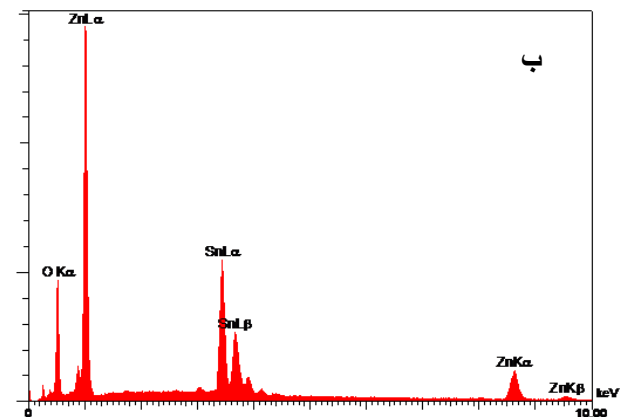
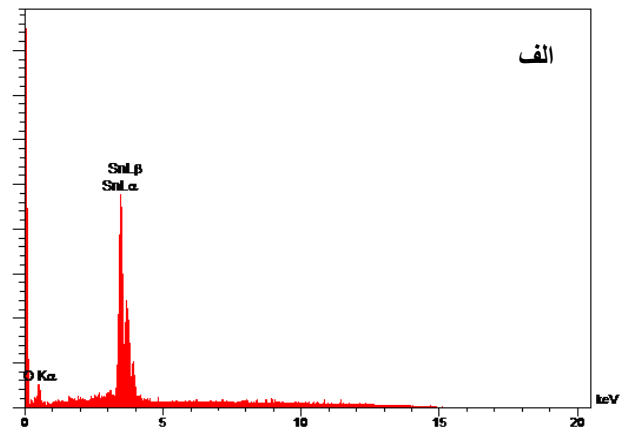
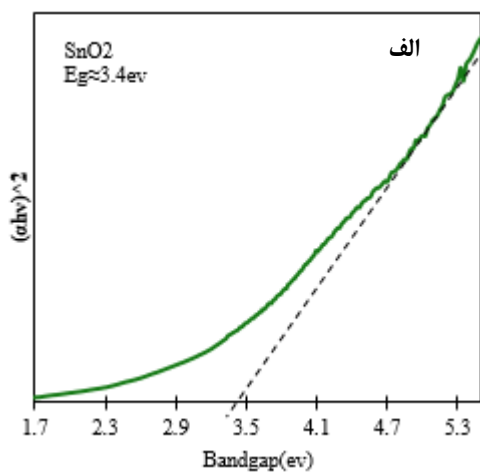
۲-۳- ریخت‌شناسی نانوذرات

شکل ۲ تصاویر FE-SEM مربوط به SnO₂ و SnO₂-ZnO را نشان می‌دهد. مقایسه شکل ۲ الف و ب، بارگذاری نانوکرستال‌های ZnO بر سطح نانوذرات SnO₂ مشهود است. سطوح نانوچندسازه SnO₂-ZnO در مقایسه با سطح SnO₂ خالص درشت‌تر بوده که نشان‌دهنده بارگذاری موفقیت‌آمیز نانوذرات ZnO است. بنابراین، مقدار روی استات که در مخلوط نانوذرات SnO₂ و آب پراکنده شده، یک پارامتر اصلی برای اصلاح نانوذرات است. این بدان دلیل است که در این شرایط مقدار یون‌های روی موجود در مخلوط زیاد است و یون‌های بیشتری می‌توانند به خاطر جاذبه الکترواستاتیک به نانوذرات SnO₂ جذب شوند [۳۲]. با توجه به شکل ۲ الف ذرات SnO₂ نزدیک به کروی است. به طور کلی با کوچک شدن اندازه ذرات، تعداد اتم‌ها بر سطح افزایش یافته و سبب کروی شدن ذرات می‌شود که دلیل آن ایجاد ویژگی کوانتومی در ابعاد نانو است [۳۳]. اما در شکل ۲ ب افزون بر ذرات کروی، دانه‌های شش‌وجهی نیز قابل مشاهده است و اندازه ذرات حدود ۳۰-۱۰ نانومتر است. هر ذره، تجمع چندین دانه است. هر دانه مجموعه‌ای از چندین ماده بلوری است که گاهی ممکن است که فقط از یک ماده بلوری تشکیل شده باشد. اگر ذره شامل یک بلور باشد اندازه‌گیری به دست آمده از XRD و SEM مشابه است، در غیر این صورت اندازه‌گیری در آنالیز SEM بیشتر خواهد بود. بر اساس نتایج حاصل، هر ذره حاوی چند جزء است و به همین دلیل، اندازه

سطحی و کوانتومی ناشی می‌شود بنابراین به تغییر اندازه ذرات ارتباط دارد. با توجه به شکل ۵ الف و ب اندازه گاف انرژی نمونه‌های SnO_2 و $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ به ترتیب $3/4$ و $2/9$ الکترون ولت تخمین زده شد. این مشاهده حاکی از آن است که بارگذاری نانوذرات ZnO در سطح SnO_2 ، ویژگی فتوکاتالیستی آن را به طور قابل توجهی تحت تاثیر قرار می‌دهد. این کاهش در گاف انرژی باعث می‌شود که فتون‌های موجود در نور مرئی که دارای انرژی کمتری هستند و طیف وسیعی از نور خورشید را شامل می‌شوند هم بتوانند کاتالیست را فعال کنند و سبب افزایش بازده فتوکاتالیستی شوند.



شکل ۴- طیف جذب نانوذرات SnO_2 و $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$



شکل ۳- الگوی EDS نانوذرات SnO_2 (الف) و $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ (ب)

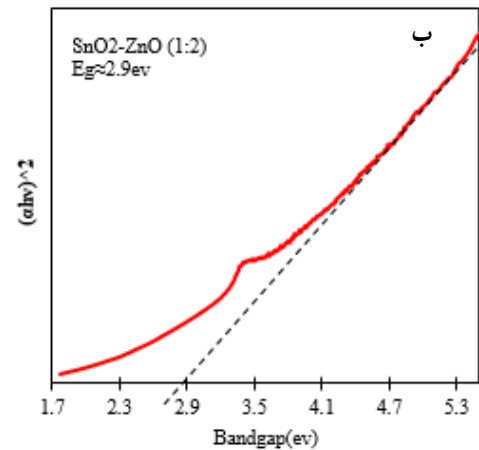
۳-۴- بررسی طیف نگاری UV-Vis

عبور اپتیکی نانوذرات با روش طیف سنجی UV-Vis بررسی شده است. شکل ۴ طیف جذب برای نانوذرات SnO_2 و $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ را نشان می‌دهد. شدت جذب نانوذرات دکوریت شده جابه جایی قابل توجهی در ناحیه مرئی نسبت به نانوذرات خالص داشته است. با توجه به شکل ۴ نانوذرات خالص و دکوریت شده دارای پیک جذب ماکزیمم در طول موج‌های ۲۸۰ و ۳۶۰ نانومتر هستند. ارتباط بین ضریب جذب و گاف انرژی از رابطه (۳) به دست می‌آید [۳۴]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (3)$$

که در این رابطه B ضریب ثابت، α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی فوتون، و E_g مقدار گاف انرژی است. با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و رسم مماس بر آن، می‌توان مقدار گاف انرژی را با تقریب خوبی به دست آورد. در نانوذرات گاف انرژی از اثرات

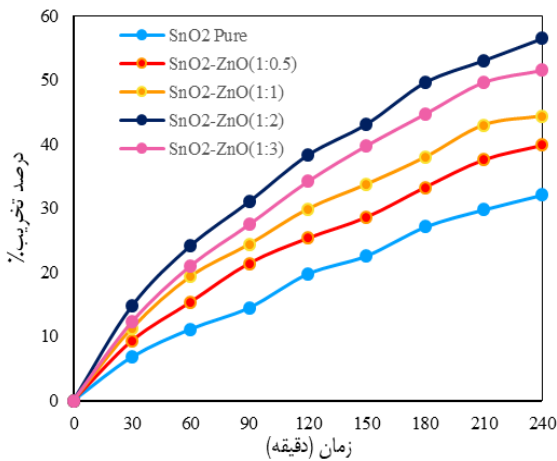
جذب آلاینده ۴ و ۲-دی کلروفلنل در حضور نانوذرات SnO_2 و $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ بعد از ۲۴۰ دقیقه تابش فرابنفش را نشان می‌دهد. قابل مشاهده است که با افزایش زمان تابش، شدت جذب در طول موج ۲۳۰ نانومتر کاهش می‌یابد که نشانگر تخریب آلاینده است. با توجه به شکل ۸، کاهش شدت جذب برای نانوذرات دکوریت شده بیشتر است. به طور کلی، در این مطالعه نانوذرات دکوریت شده با ZnO فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری نسبت به نانوذرات خالص داشته است که نشان‌دهنده‌ی این است که حضور ZnO از بازترکیبی الکترون-حفره‌ها جلوگیری کرده و با تولید OH^\bullet باعث تخریب آلاینده آلی شده است.



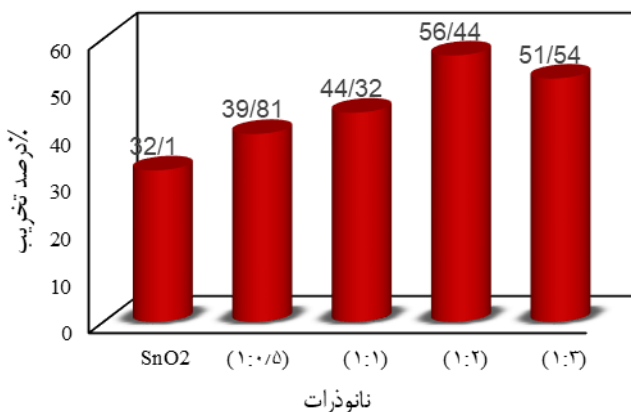
شکل ۵- گاف انرژی (الف) SnO_2 (ب) $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$

۵-۳- نتایج تخریب فتوکاتالیستی

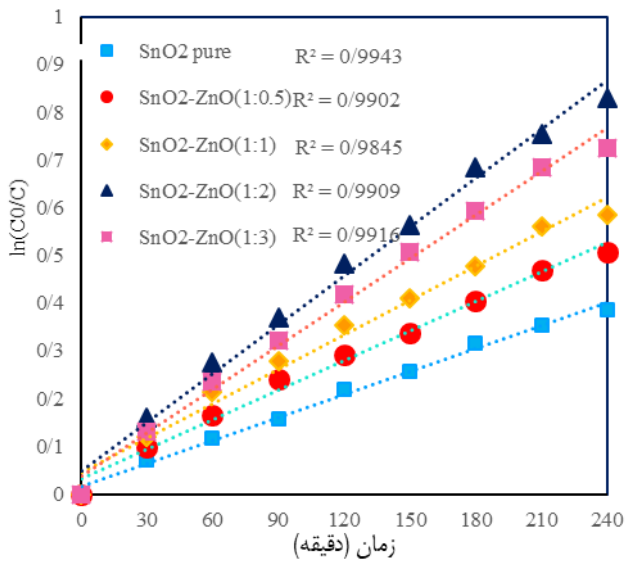
اثر فتوکاتالیستی نانوذرات SnO_2 و $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ با نسبت‌های وزنی (۱:۰/۵)، (۱:۱)، (۱:۲) و (۱:۳) برای تخریب آلاینده‌ی آلی ۴ و ۲-دی کلروفلنل در زمان‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۶ نتایج درصد تخریب برحسب زمان آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که نمونه سنتز شده با نسبت وزنی ۱:۲ بالاترین تخریب را (۵۶/۴۴ درصد) پس از ۲۴۰ دقیقه تابش دارد. شکل ۷ نتایج درصد تخریب نمونه‌های متفاوت بعد از ۲۴۰ دقیقه را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار ZnO ، درصد تخریب افزایش می‌یابد اما در نمونه با نسبت ۱:۳ به دلیل حضور بیشتر اکسیدروی در سطح و کاهش رادیکال هیدروکسیل درصد تخریب کاهش می‌یابد [۳۵]. به دلیل دارا بودن سطح انرژی متفاوت جداسازی فیزیکی بار انجام می‌شود، در نتیجه اکسید روی نقش مهمی را در جذب الکترون تولید شده و همچنین، جلوگیری از بازترکیبی آن‌ها ایفا می‌کند. با افزایش حضور روی اکسید، این ماده تمایل بیشتری به ترکیب با الکترون-حفره‌های ماده همسان خود پیدا می‌کند و سبب افزایش پیوند ZnO-ZnO می‌شود. بنابراین، این پدیده به دلیل اثر تخریبی غلظت بالای روی اکسید بر سطح موجود و عدم تولید رادیکال هیدروکسیل، سبب کاهش اثر فتوکاتالیستی نانوذرات می‌شود. هرچند نمونه سنتز شده با نسبت ۱:۳ در مقایسه با SnO_2 خالص تخریب بیشتری دارد اما در مقایسه با نمونه ۱:۲ این مقدار کمتر است. بنابراین، نمونه سنتز شده با نسبت وزنی ۱:۲ به‌عنوان کاتالیست بهینه در نظر گرفته شد. شکل ۸ طیف



شکل ۶- نمودار درصد تخریب ۴ و ۲-دی کلروفلنل با نانوذرات سنتز شده

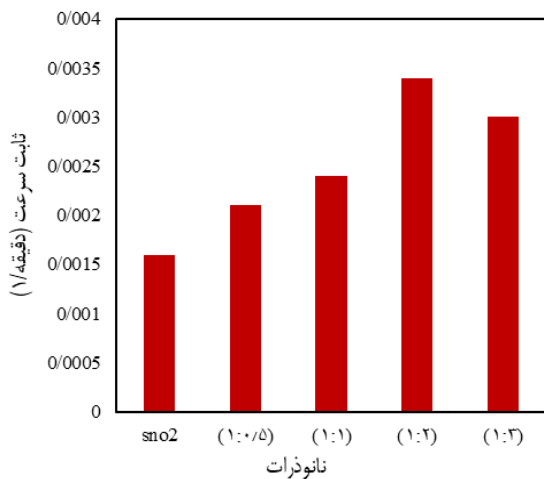


شکل ۷- نمودار اثر مقدار ZnO بر تخریب فتوکاتالیستی



شکل ۹- مدل سینتیکی تخریب ۴۰۲-دی کلروفلن توسط نانوذرات SnO₂ و SnO₂-ZnO

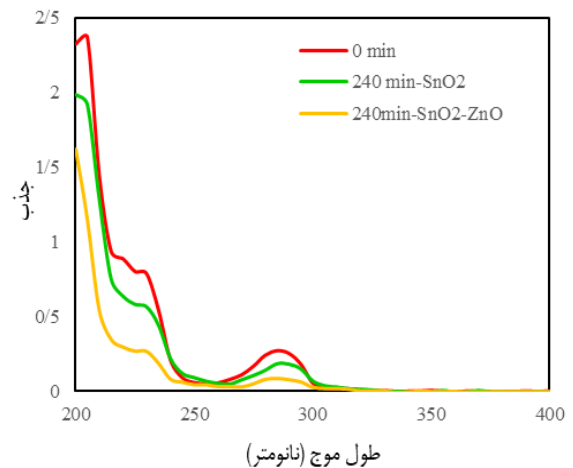
ZnO



شکل ۱۰- ثابت سرعت واکنش مدل سینتیکی

۳-۷- مکانیسم فعالیت فتوکاتالیستی

در شکل ۱۱، مکانیسم پیشنهادی برای تخریب فرایند فتوکاتالیستی به منظور درک بهتر و دقیق‌تر فرایند ارائه شده است. هنگامی که فوتونی با انرژی برابر یا بیشتر از گاف انرژی (فاصله بین دو ظرفیت و هدایت) به نیم‌رسانا تابیده می‌شود الکترون‌ها از نوار ظرفیت برانگیخته شده و به نوار هدایت می‌روند و در نوار ظرفیت حفره‌هایی برجای می‌گذارند. تعدادی از این الکترون-حفره‌ها به سطح فتوکاتالیست رفته و پیوندهای آلی را گسسته و باعث اکسایش و کاهش گونه‌ها می‌شوند. حفره‌ها



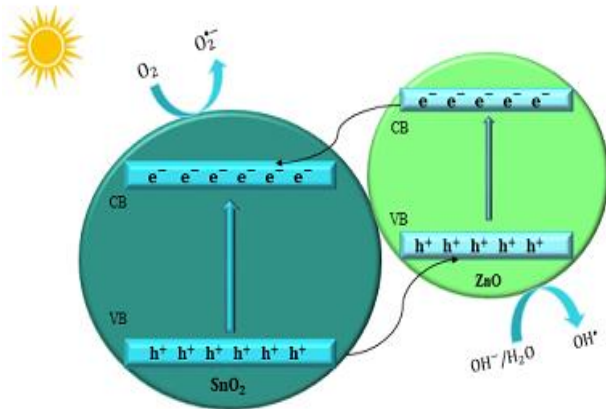
شکل ۸- طیف جذب آلاینده بعد از ۲۴۰ دقیقه تابش فرابنفش

۳-۶- سینتیک تخریب فتوکاتالیستی

برای توصیف تخریب فتوکاتالیستی ترکیبات آلی و تطبیق داده‌های تجربی از سینتیک تخریب استفاده می‌شود. برای بررسی سینتیک نظریه لانگمویر و معادله زیر در نظر گرفته شد [۳۶]:

$$\ln \frac{C_0}{C} = Kt \quad (۴)$$

در این رابطه، C_0 غلظت اولیه، C غلظت در زمان مشخص، K ثابت سرعت واکنش است. شکل ۹ رابطه‌ی خطی $\ln(C_0/C)$ و زمان را نشان می‌دهد. شیب نمودار بیانگر ثابت سرعت K است. این نمودار نشان می‌دهد که تخریب فتوکاتالیستی ۴۰۲-دی کلروفلن از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند. مطابق با شکل ۱۰ مشاهده می‌شود که تحت تابش فرابنفش با افزایش مقدار ZnO سرعت ثابت واکنش افزایش می‌یابد اما در نسبت ۱:۳ این مقدار نسبت به SnO₂-ZnO با نسبت ۱:۲ کاهش می‌یابد. بنابراین بیشترین فعالیت فتوکاتالیستی در نانوذرات دکوریت شده با نسبت ۱:۲ رخ داده است و با توجه به مقادیر R^2 محاسبه شده فعالیت فتوکاتالیستی به خوبی از معادله مرتبه اول پیروی می‌کند.



شکل ۱۱- مکانیسم فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات دکوریت شده

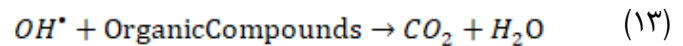
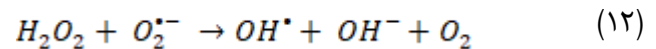
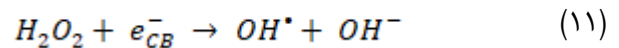
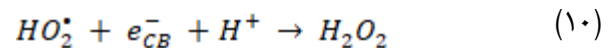
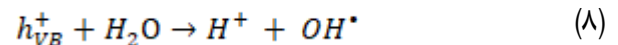
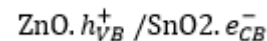
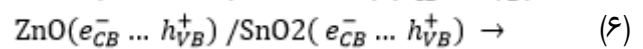
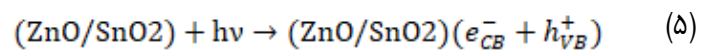
۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوذرات SnO₂ به روش سل ژل سنتز و سپس نانوذرات ZnO در سطح SnO₂ با نسبت‌های وزنی (۵:۰)، (۱:۱)، (۲:۱) و (۳:۱) طی فرایند سل ژل نشانده شدند. نمودار XRD نمایانگر ساختار تتراگونال برای SnO₂ و ساختار شش-وجهی برای SnO₂-ZnO است. تصاویر FE-SEM نشان داد که نانوذرات SnO₂ دارای ساختار کروی و نانوذرات SnO₂-ZnO دارای ساختار ترکیبی از کروی و شش‌وجهی هستند. با تحلیل طیف جذب نانوذرات مشخص شد که گاف انرژی از ۳/۴ به ۲/۹ الکترون ولت کاهش یافت، بنابراین، نانوذرات دکوریت شده می‌توانند فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری از خود نشان دهند. فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده با تخریب ۴و۲-دی‌کلروفلن تحت نور UV اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که بالاترین فعالیت فتوکاتالیستی توسط نمونه با نسبت وزنی ۱:۲ اتفاق خواهد افتاد و با افزایش بیشتر مقدار اکسیدروی، روند کاهش در تخریب رخ می‌دهد. بر این اساس، نانوذرات دکوریت شده مانع از بازترکیبی الکترون-حفره‌ها شده و باعث افزایش گروه‌های هیدروکسیل در سطح کاتالیست می‌شوند.

مراجع

- [1] K. Chanderia, S. Kumar, J. Sharma, R. Ameta, P. B. Punjabi, "Degradation of Sunset Yellow FCF using copper loaded bentonite and H₂O₂ as photo-Fenton like

اکسیدکننده‌های بسیار قوی هستند که ترکیبات را به طور مستقیم اکسید نموده و با الکترون دهنده‌هایی مثل آب و یا یون‌های OH واکنش داده و OH• تولید می‌نمایند. اکسیژن مولکولی نیز از ترکیبات الکترون‌گیرنده است که با گرفتن الکترون تبدیل به آنیون سوپر اکسید می‌شوند که این آنیون نیز در نهایت رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند. این رادیکال‌های تولید شده با آلاینده‌ی آلی وارد واکنش شده و آن‌ها را به مواد معدنی تبدیل می‌کنند [۳۷ و ۳۸]. ZnO نقش مهمی را در جذب الکترون تولید شده و جلوگیری از بازترکیبی آن‌ها ایفا می‌کند. اکسیژن جذب شده بر سطح کاتالیست با جذب الکترون انتقال یافته، رادیکال سوپر اکسید تولید می‌کند. حفره‌های ایجاد شده نیز با OH⁻/H₂O به دام افتاده و به رادیکال‌های هیدروکسیل تبدیل می‌شوند. در نهایت، این رادیکال‌ها به مولکول‌های آلاینده ۴و۲-دی‌کلروفلن حمله کرده و آن‌ها را به CO₂ و H₂O تبدیل می‌نمایند. معادلات ۱۳-۵ مکانیسم فرایند فتوکاتالیستی را بیان می‌کند [۳۹].



- Chlorophenol removal using granulated activated Carbon and Rice Husk Ash,” *Tolooebehdasht*, 3, 66-78, 2013.
- [11] D. Rajamanickam, M. Shanthi, “Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide–solar process,” *Arabian Journal of Chemistry*, S1858-S1868, 2016.
- [12] B. Bayarri, J. Gimenez, D. Curco, S. Esplugas, “Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol by TiO₂/UV: kinetics, actinometries and models,” *Catalysis Today*, 3-4, 227-236, 2005.
- [13] L. Jiang, X. Yuan, G. Zeng, Z. Wu, J. Liang, X. Chen, L. Leng, H. Wang, H. Wang, “Metal-free efficient photocatalyst for stable visible-light photocatalytic degradation of refractory pollutant,” *Applied Catalysis B: Environmental*, 715-725, 2018.
- [14] A. Ghaderi, S. Abbasi, F. Farahbod, “Synthesis of SnO₂ and ZnO nanoparticles and SnO₂-ZnO hybrid for the photocatalytic oxidation of methyl orange,” *Iranian Journal of Chemical Engineering (IJChE)*, 3, 96-105, 2015.
- [15] X. Chen, S. S. Mao, “Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications,” *Chemical reviews*, 7, 2891-2959, 2007.
- [16] W. Wang, J. Zhang, F. Chen, D. He, M. Anpo, “Preparation and photocatalytic properties of Fe³⁺-doped Ag@ TiO₂ core–shell nanoparticles,” *Journal of Colloid and Interface Science*, 1, 182-186, 2008.
- [17] N. Jallouli, K. Elghniji, H. Trabelsi, M. Ksibi, “Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO₂ nanoparticles and TiO₂/cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation,” *Arabian journal of Chemistry*, S3640-S3645, 2017.
- [18] A. Ayati, A. Ahmadpour, F. F. Bamoharram, M. M. Heravi, H. Rashidi, “Photocatalytic synthesis of gold nanoparticles using preysler acid and their reagent,” *Arabian Journal of Chemistry*, S205-S211, 2017.
- [2] M. Ormad, J. Ovelleiro, J. Kiwi, “Photocatalytic degradation of concentrated solutions of 2, 4-dichlorophenol using low energy light: identification of intermediates,” *Applied Catalysis B: Environmental*, 3, 157-166, 2001.
- [3] L. Gu, Z. Chen, C. Sun, B. Wei, X. Yu, “Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol using granular activated carbon supported TiO₂,” *Desalination*, 1-3, 107-112, 2010.
- [4] Y. Pi, L. Zhang, J. Wang, “The formation and influence of hydrogen peroxide during ozonation of para-chlorophenol,” *Journal of hazardous materials*, 3, 707-712, 2007.
- [5] I. Sciences International, R. T. Institute ‘ Toxicological Profile for Chlorophenols ‘ US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency, 1999.
- [6] M. Ba-Abbad, A. Kadhum, A. B. Mohamad, M. S. Takriff, K. Sopian, “Solar photocatalytic degradation of environmental pollutants using ZnO prepared by sol-gel: 2, 4-dichlorophenol as case study,” *Int J Thermal Environmental Eng*, 37-42, 2010.
- [7] M. Czaplicka, “Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment,” *Science of the Total Environment*, 1-3, 21-39, 2004.
- [8] J. Bandara, J. Mielczarski, A. Lopez, J. Kiwi, “Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light: comparison with titanium oxide,” *Applied Catalysis B: Environmental*, 4, 321-333, 2001.
- [9] P. H. Howard ‘Handbook of environmental degradation rates ‘CRC Press, 1991.
- [10] A. Gholizadeh, M. Kermani, M. Gholami, M. FarzadkiaM, “Comparative investigation of 2-Chlorophenol and 4-

- [26] E. Sherly, J. J. Vijaya, L. J. Kennedy, "Visible-light-induced photocatalytic performances of ZnO–CuO nanocomposites for degradation of 2, 4-dichlorophenol," *Chinese Journal of Catalysis*, 8, 1263-1272, 2015.
- [27] L. Xu, F. Xian, Y. Zhang, W. Wang, K. Qiu, J. Xu, "Synthesis of ZnO-decorated SnO₂ nanopowder with enhanced photocatalytic performance," *Optik*, 162965, 2019.
- [28] R. Mahdavi, S. S. A. Talesh, "The effect of ultrasonic irradiation on the structure, morphology and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles by sol-gel method," *Ultrasonics Sonochemistry*, 504-510, 2017.
- [29] W. Ali, H. Ullah, A. Zada, M. K. Alamgir, W. Muhammad, M. J. Ahmad, A. Nadhman, "Effect of calcination temperature on the photoactivities of ZnO/SnO₂ nanocomposites for the degradation of methyl orange," *Materials Chemistry and Physics*, 259-266, 2018.
- [30] Y. T. Prabhu, K. V. Rao, V. S. S. Kumar, B. S. Kumari, "Synthesis of ZnO nanoparticles by a novel surfactant assisted amine combustion method," *Advances in Nanoparticles*, 01, 45, 2013.
- [31] M. Rezaei, S. Salem, "Photocatalytic activity enhancement of anatase–graphene nanocomposite for methylene removal: degradation and kinetics," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 41-49, 2016.
- [32] S. Abbasi, S. M. Zebarjad, S. H. N. Baghban, "Decorating and filling of multi-walled carbon nanotubes with TiO₂ nanoparticles via wet chemical method," 2013.
- [33] D. Astruc, "Nanoparticles and catalysis," John Wiley & Sons, 2008.
- [34] D. Liu, J. Pan, J. Tang, W. Liu, S. Bai, R. Luo, "Ag decorated SnO₂ nanoparticles to enhance formaldehyde sensing properties," photocatalytic activity," *Chinese Journal of Catalysis*, 6-8, 978-982, 2011.
- [19] S. Abbasi, M. Hasanpour, "The effect of pH on the photocatalytic degradation of methyl orange using decorated ZnO nanoparticles with SnO₂ nanoparticles," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2, 1307-1314, 2017.
- [20] J. Lin, Z. Luo, J. Liu, P. Li, "Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution by using ZnO-SnO₂ nanocomposites," *Materials Science in Semiconductor Processing*, 24-31, 2018.
- [21] H. Wang, S. Baek, J. Lee, S. Lim, "High photocatalytic activity of silver-loaded ZnO-SnO₂ coupled catalysts," *Chemical Engineering Journal*, 3, 355-361, 2009.
- [22] E. Mugunthan, M. Saidutta, P. Jagadeeshbabu, "Photocatalytic degradation of diclofenac using TiO₂–SnO₂ mixed oxide catalysts," *Environmental technology*, 7, 929-941, 2019.
- [23] M. Taghavi, M. Tabatabaee, M. H. Ehrampoush, M. T. Ghaneian, M. Afsharnia, A. Alami, J. Mardaneh, "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO-supported phosphomolybdic acid nanocomposites," *Journal of Molecular Liquids*, 546-553, 2018.
- [24] Z. Sarteep, A. Ebrahimian Pirbazari, M. A. Aroon, "Silver doped TiO₂ nanoparticles: preparation, characterization and efficient degradation of 2, 4-dichlorophenol under visible light," *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 2, 135-144, 2016.
- [25] J.-C. Sin, S.-M. Lam, K.-T. Lee, A. R. Mohamed, "Photocatalytic performance of novel samarium-doped spherical-like ZnO hierarchical nanostructures under visible light irradiation for 2, 4-dichlorophenol degradation," *Journal of colloid and interface science*, 40-49, 2013.

- Journal of Physics and Chemistry of Solids, 36-43, 2019.
- [35] M. Rauf, M. Meetani, S. Hisaindee, "An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals," Desalination, 1-3, 13-27, 2011.
- [36] R. Mahdavi, S. S. A. Talesh, "Enhancement of ultrasound-assisted degradation of Eosin B in the presence of nanoparticles of ZnO as sonocatalyst," Ultrasonics sonochemistry, 230-240, 2019.
- [37] C.-J. Chang, C.-Y. Lin, M.-H. Hsu, "Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanorods under UV and visible light," Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 4, 1954-1963, 2014.
- [38] R. Nagaraja, N. Kottam, C. Girija, B. Nagabhushana, "Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye under UV/solar light using ZnO nanopowder synthesized by solution combustion route," Powder technology, 91-97, 2012.
- [39] J. S. Lee, O. S. Kwon, J. Jang, "Facile synthesis of SnO₂ nanofibers decorated with N-doped ZnO nanonodules for visible light photocatalysts using single-nozzle co-electrospinning," Journal of Materials Chemistry, 29, 14565-14572, 2012.

Synthesis and evaluation of photocatalytic performance of ZnO-decorated SnO₂ nanocomposite in degradation of 2,4-diclorophenol

Zahra Abdollahi Jubeni, S.Siamak Ashraf Talesh*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht

Abstract: In this research, pure SnO₂ and SnO₂-ZnO nanoparticles were synthesized at several weight ratio (1:0.5), (1:1), (1:2) and (1:3) by sol-gel method. The structure, morphology, absorption spectra and photocatalytic activity of nanoparticles were investigated using XRD, FE-SEM and UV-Vis spectrophotometer. According to XRD analysis, the crystalline size of SnO₂ and SnO₂-ZnO nanoparticles were calculated 14 and 10 nm, respectively. The FE-SEM images showed that the particle size was about 10-30nm. Photocatalytic activity of nanoparticles was measured by degradation of 2,4-diclorophenol as an organic pollutant under ultraviolet (UV) radiation. Experimental results showed that SnO₂-ZnO (1:2) nanoparticles represented the highest photocatalytic performance equal to 56.44%. Kinetic studies showed that the degradation of 2,4-dichlorophenol corresponds well to first-order reaction.

Keywords: Photocatalytic Degradation, Sol gel, SnO₂ nanoparticle, SnO₂-ZnO nanoparticles, 2,4-dichlorophenol.