

## سنتر و مشخصه‌یابی نانوالیاف هیبریدی فوتوکاتالیست $ZnO/g-C_3N_4$ برای حذف آلاینده‌های آلی از آب

آمنه ناصری<sup>۱</sup>، مرصع صمدی<sup>۱</sup>، علی پورجوادی<sup>۲</sup> و علیرضا مشفق<sup>۳</sup>

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۲. دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۳. پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

پست الکترونیکی: moshfegh@sharif.edu

(دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۰۸/۰۲؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۰۲/۲۸)

### چکیده

در این تحقیق، نانوالیاف هیبریدی  $ZnO/g-C_3N_4$  (ZCN) حاوی غلظت‌های مختلفی از نانوصفحات  $g-C_3N_4$ ، با استفاده از روش الکتروسی سنتز شدند و سپس در دمای ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان یک ساعت در کوره پخت شدند. بر اساس مشاهدات تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، قطر متوسط نانوالیاف، ۵۵ نانومتر اندازه‌گیری شد. با بررسی و تحلیل طیف فروقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، حضور  $ZnO$  و نانوصفحات  $g-C_3N_4$  در نانوالیاف تأیید شد. فعالیت فوتوکاتالیستی این نانوالیاف، تحت نور فرابنفش (UV) بررسی شد و مشخص گردید که نانوالیاف  $ZCN_{0.5}$  حاوی ۵ درصد وزنی از  $g-C_3N_4$ ، بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را در مقایسه با دیگر فوتوکاتالیست‌ها از خود به نمایش گذاشته است. بر طبق تحلیل نتایج اپتیکی نمونه‌ها و به ویژه اندازه‌گیری‌های فوتولومینسانس (PL)، این بهبود خواص فوتوکاتالیستی می‌تواند ناشی از کاهش آهنگ بازترکیب حامل‌های بار در این نانوالیاف نسبت به نمونه‌های خالص  $ZnO$  و  $g-C_3N_4$  باشد.

واژه‌های کلیدی: نانوالیاف هیبریدی  $ZnO/g-C_3N_4$ ، الکتروسی، فعالیت فوتوکاتالیستی، نور فرابنفش

### ۱. مقدمه

ندارند و ۲/۵ میلیارد نفر از بهداشت مناسب برخوردار نیستند. به‌علاوه، هر ساله ۱/۶ میلیون نفر، بر اثر بیماری‌های ناشی از عدم دسترسی به آب تمیز و بهداشت از بین می‌روند که ۹۰ درصد آنها کودکان زیر ۵ سال هستند [۱]. در کشورهای در حال توسعه و همچنین در کشورهای صنعتی، مقادیر آلودگی‌های وارد شده به آب در اثر فعالیت‌های

با افزایش جمعیت انسان‌ها و پیشرفت‌های صنعتی، نگرانی‌ها برای حفاظت از محیط زیست، مدیریت پسماندها، کنترل آلودگی و همچنین تأمین آب آشامیدنی سالم روز به روز بیشتر شده است. بر اساس آخرین بررسی‌های منتشر شده، ۱/۱ میلیارد نفر به آب آشامیدنی مطمئن و سالم دسترسی

انسانی، مرتب رو به افزایش است. یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای حذف آلاینده‌های آلی موجود در آب، به کارگیری فوتوکاتالیست ناهمگن است که بر اساس استفاده از یک نیم‌رسانا و تابش نور خورشید است. فوتوکاتالیست‌ها اغلب مواد ارزان و سبزی هستند، می‌توان آنها را بازیابی و استفاده مجدد کرد. نور خورشید که به عنوان منبع انرژی استفاده می‌شود، فراوان، تمیز، ارزان و در دسترس است و انرژی تابشی آن در حدود گاف انرژی نیم‌رساناهای فوتوکاتالیست است [۲].

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۱.۲. تهیه پیش ماده نانوالیاف ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

برای این کار، ابتدا ۰/۰۱ گرم نانوصفحات خرد شده ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> در ۱۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده توسط امواج فراصوت پراکنده شد. سپس ۲ میلی لیتر استیک اسید و ۱ گرم پلی‌وینیل‌الکل به مخلوط افزوده شد و به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. در ادامه، مقادیر مختلفی از روی استات به این ترکیب اضافه شد و هم زدن در همان دما به مدت ۳ ساعت ادامه داده شد تا یک مخلوط همگن پایدار به دست آید. سه نمونه از محلول نانوالیاف هیبریدی به نام‌های ۵/۵ ZCN، ۵/۰۵ ZCN و ۰/۰۱ ZCN سنتز شد که به ترتیب وزن روی استات در آنها برابر ۵/۵، ۰/۰۵ و ۰/۰۱ تعیین شدند.

### ۲.۲. الکتروریسی پیش‌ماده‌ها به منظور تهیه نانوالیاف

پس از تهیه محلول‌های مناسب برای الکتروریسی، محلول‌ها داخل سرنگ ۱۰ میلی‌لیتری ریخته شدند و درون دستگاه الکتروریسی قرار داده شدند. در این دستگاه جمع‌کننده روی الکتروود مثبت قرار گرفت و نوک سرنگ حاوی محلول پلیمری به الکتروود منفی که همان منبع تغذیه با ولتاژ بالا است، متصل شد. ولتاژ اعمال شده و سرعت شارش محلول پلیمری برای تولید نانوالیاف یکنواخت و بدون دانه به ترتیب در ۱۲ کیلوولت و ۱ میلی‌لیتر بر ساعت قرار داده شد. فاصله بین نوک سرنگ و جمع‌کننده نیز ۱۲ سانتی‌متر انتخاب شد. الیاف تازه الکتروریسی شده در کوره جعبه‌ای تحت محیط هوا، در دمای ۴۶۰ درجه

نیم‌رساناهای بر پایه اکسید فلزات واسطه، غالباً به عنوان فوتوکاتالیست واکنش‌های شیمیایی به ویژه واکنش تجزیه رنگ‌های آلی مضر به محصولات غیر مضر مورد استفاده قرار می‌گیرند. فوتوکاتالیست ZnO یک نیم‌رسانا نوع n است که گاف انرژی مستقیمی برابر ۳/۲ الکترون ولت و انرژی پیوندی اکسایتون بالایی برابر ۶۰ میلی الکترون ولت دارد. این ماده به علت پایداری شیمیایی و مکانیکی بالا، ارزانی، سمی نبودن، بازده کوانتومی بالا و همچنین پتانسیل اکسیداسیون/احیای بالا، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۳-۵]. برای کاهش آهنگ بازترکیب حامل‌های بار در ZnO و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی آن از روش‌های مختلفی شامل انجام آلیش [۶]، ساختن هیبرید [۷ و ۸] و نانساختار کردن [۹] استفاده شده است. نانساختارهای یک بعدی ZnO در مقایسه با نانساختارهای صفر بعدی و دو بعدی، از نظر جدایش الکترون-حفره، می‌توانند بهتر عمل کنند [۱۰-۱۲]. هیبرید ZnO با سایر مواد شامل نیم‌رساناها، فلزات و نانومواد کربنی می‌تواند روی کارایی و عملکرد فوتوکاتالیستی آن نسبت به ZnO خالص، تأثیر بیشتری داشته باشد. بنابراین، استفاده از ایجاد اتصال نامتجانس بین نانوالیاف یک بعدی ZnO و یک نیم‌رسانای دیگر مثل g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> می‌تواند یک ساختار نامتجانس با جدایش خوب الکترون-حفره ایجاد کند [۱۳]. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> به آسانی با استفاده از پلیمریزاسیون حرارتی پیش‌ماده‌های فراوان سنتز می‌شود و یک فوتوکاتالیست بدون فلز، زیست سازگار و غیر سمی است و پایداری شیمیایی (در محیط‌های اسیدی و قلیایی و

شود. برای بررسی میزان فعالیت فوتوکاتالیستی تحت نور فرابنفش، تعلیق حاصل تحت تابش نور فرابنفش (لامپ ۱۵ وات فلیپس) قرار گرفت. فاصلهٔ محلول تا لامپ، برابر ۱۸ سانتی متر نگه داشته شد و هر نیم ساعت از آن نمونه برداری شد. محلول نمونه برداری شده، وارد سل دستگاه طیفسنجی فرابنفش- مرئی شد و سپس میزان جذب محلول حاصل در طول موج جذب مشخصه متیلن آبی یعنی ۶۶۴ نانومتر، در زمان‌های مشخص اندازه‌گیری و مقایسه شد.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۱.۳. تجزیهٔ گرماوزنی (TGA)

تجزیهٔ گرمایی نانوالیاف الکترورسی شده روی استات پلی‌وینیل الکل/g-C<sub>۳</sub>N<sub>۴</sub> تحت محیط هوا در محدودهٔ دمایی ۵۲۰-۵۵۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد که نتایج آن در شکل ۱ نشان داده شده‌است. سه مرحله کاهش وزن در نمودار تجزیه گرمایی در محیط هوا وجود دارد. در مرحلهٔ اول، در گسترهٔ دمایی ۱۰۰-۵۵۰ درجه سانتی-گراد، ۵ درصد کاهش وزن رخ می‌دهد که در اثر تبخیر آب از نمونه است. در محدودهٔ ۲۵۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، گروه‌های استاتی تجزیه می‌شوند و در نهایت، کاهش وزن ۳۰ درصد در ناحیهٔ ۴۰۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد که ناشی از انجام فرایند پیرولیز پلی‌وینیل الکل است، اتفاق می‌افتد [۱۵]. همان‌طور که در نمودار گرمایی دیده می‌شود، پس از ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد هیچ تغییر وزنی در نمونه رخ نمی‌دهد، بنابراین، پس از تحلیل نتایج، دمای ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد برای پخت نانوالیاف الکترورسی شده روی استات/پلی‌وینیل الکل/g-C<sub>۳</sub>N<sub>۴</sub> و تهیهٔ نانوالیاف فوتوکاتالیست ZnO/C/g-C<sub>۳</sub>N<sub>۴</sub> تعیین شد.

#### ۲.۳. طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه برای بررسی گروه‌های عاملی موجود در نمونه استفاده می‌شود. طیف FTIR نانوالیاف ۵/۰ ZCN در ناحیهٔ عدد موج ۴۰۰۰-۴۰۰ بر سانتی‌متر در شکل ۲ نشان داده شده است. قله‌های مشخصه

سانتی‌گراد با سرعت گرمادهی ۷ درجهٔ سانتی‌گراد بر دقیقه، پخت شدند تا کریستال اکسید روی تشکیل شود و پلیمر موجود در نانوالیاف، حذف شود.

#### ۳.۲. روش‌های مشخصه‌یابی نانوالیاف

برای انجام آنالیز تجزیه گرماوزنی (TGA)، نمونهٔ نانوالیاف تازه الکترورسی شده از دستگاه Shimadzu DTG-۶۰H استفاده شد. برای انجام طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، دستگاه Perkin Elmer RXI مورد استفاده قرار گرفت. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و نگاهت عنصری به ترتیب با استفاده از دستگاه‌های FETEM; JEOL JEM- و FESEM; JEOL JSM۵۲۰F، ثبت شدند. برای انجام طیف‌سنجی بازتاب نفوذی (DRS) از دستگاه AvaSpec۲۰۴۸TEC استفاده شد. طیف‌سنجی فوتولومینسانس (PL) با استفاده از دستگاه Varian Cary Eclipse صورت گرفت.

#### ۴.۲. بررسی خواص فوتوکاتالیستی

از متیلن آبی به عنوان رنگ (dye) مدل، برای بررسی خواص فوتوکاتالیستی نانوالیاف تهیه شده، استفاده شد. در ابتدا ۳ میلی‌لیتر از محلول متیلن آبی با غلظت ۱۰ میکرو مولار (بر اساس استاندارد ISO۱۰۶۷۸) درون سل کوآرتز دستگاه طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی (UV-Vis) (مدل JASCO V-۵۳۰) ریخته شد و طیف اپتیکی آن ثبت شد. شدت جذب قلهٔ این طیف در طول موج ۶۶۴ نانومتر نشان دهندهٔ غلظت اولیهٔ متیلن آبی است. سپس مقدار ۶ میلی‌گرم از فوتوکاتالیست نانوالیاف تهیه شده (بر اساس مطالعات قبلی و با توجه به این که افزایش مقادیر بیشتر فوتوکاتالیست موجب کدورت محلول می‌شود که در نهایت بعد از بررسی خواص فوتوکاتالیستی لازم است که از فرایند ساتریفوژ برای جداسازی فوتوکاتالیست از محلول تصفیه شده استفاده شود) به ۱۵ میلی‌لیتر از محلول متیلن آبی با غلظت ۱۰ میکرومولار اضافه شد و به مدت یک ساعت در تاریکی نگه داشته شد تا تعادل جذب- واجذب کاملاً برقرار

نانوالیاف هیبریدی، هستند.

### ۳.۳. میکروسکوپ الکترونی روبشی و نگاشت عنصری (FESEM)

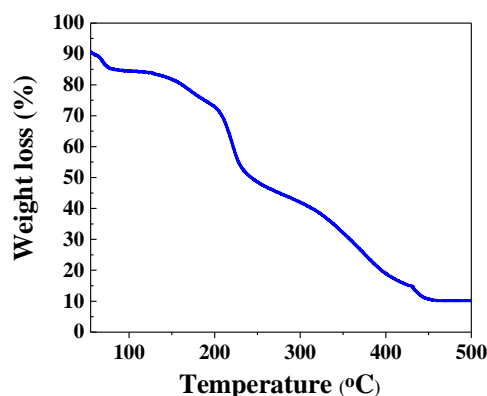
با استفاده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی FESEM، اطلاعاتی راجع به ریخت شناسی و ریزساختار موجود در نانوالیاف می‌توان به دست آورد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف الکترونیسی شده ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> قبل و بعد از پخت و هیستوگرام مربوط به اندازه قطر نانوالیاف در قسمت‌های (الف) تا (د) شکل ۳ آورده شده است. نانوالیاف تهیه شده، سطحی صاف و بدون دانه دارند. بر اساس تحلیل هیستوگرام‌ها، قطر متوسط نانوالیاف قبل و بعد از پخت به ترتیب برابر ۱۷۰ و ۵۵ نانومتر، اندازه‌گیری شدند. این کاهش در قطر نانوالیاف، در اثر پخت، ناشی از تجزیه گروه‌های استاتی و پلی‌وینیل الکل است [۱۹] که با داده‌های تجزیه گرمایی، به خوبی مطابقت دارد. نگاشت عنصری ثبت شده در میکروسکوپ الکترونی FESEM (شکل ۴) حضور و نحوه توزیع یکنواخت اتم‌های O، N، و Zn را روی سطح نانوالیاف، تأیید می‌کند.

### ۴.۳. طیف سنجی بازتاب نفوذی (DRS)

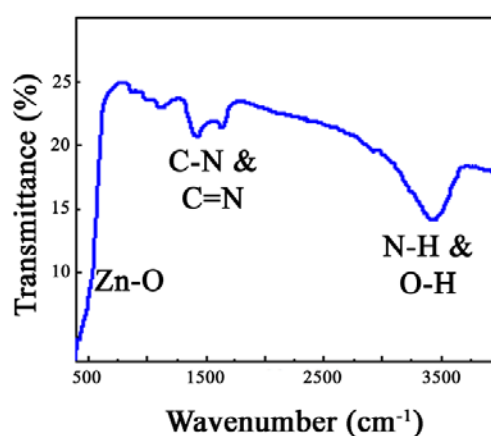
از طیف‌سنجی بازتاب نفوذی (DRS) برای بررسی جذب و تعیین گاف انرژی نمونه‌های نیم‌رسانا استفاده می‌شود. به همین منظور طیف بازتاب نفوذی نانوالیاف تهیه شده در دمای اتاق ثبت شد. گاف انرژی نانوالیاف با استفاده از نمودار تاک و معادله مربوطه به شرح زیر محاسبه شد [۲۰]:

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (1)$$

در این معادله،  $\alpha$ ،  $h$ ،  $\nu$  و  $C$  به ترتیب ثابت پلانک، بسامد فوتون فرودی، ضریب جذب و یک عدد ثابت هستند. با برون‌یابی ناحیه خطی نمودار بر حسب انرژی فوتون (شکل ۵)، گاف انرژی را می‌توان تخمین زد. طبق نمودار ارائه شده در این شکل، گاف انرژی نانوصفحات g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و نانوالیاف ZCN ۰/۵ هر دو در حدود ۳ الکترون‌ولت،

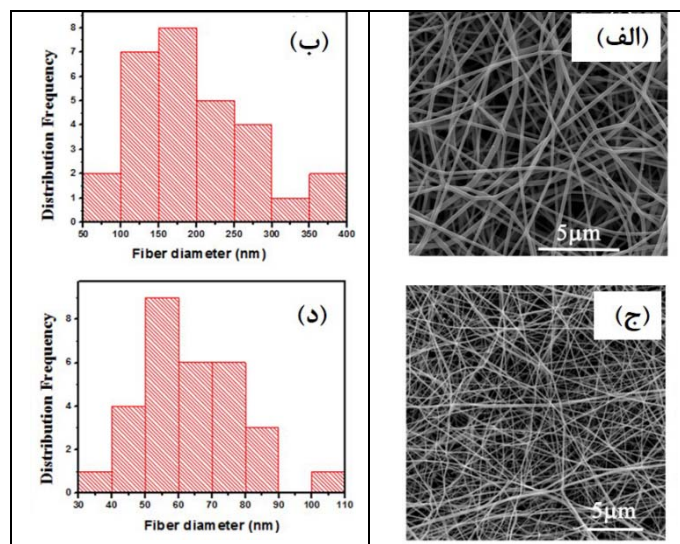


شکل ۱. نمودار تجزیه گرمایی نانوالیاف پیش‌ماده روی استات/پلی‌وینیل الکل/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

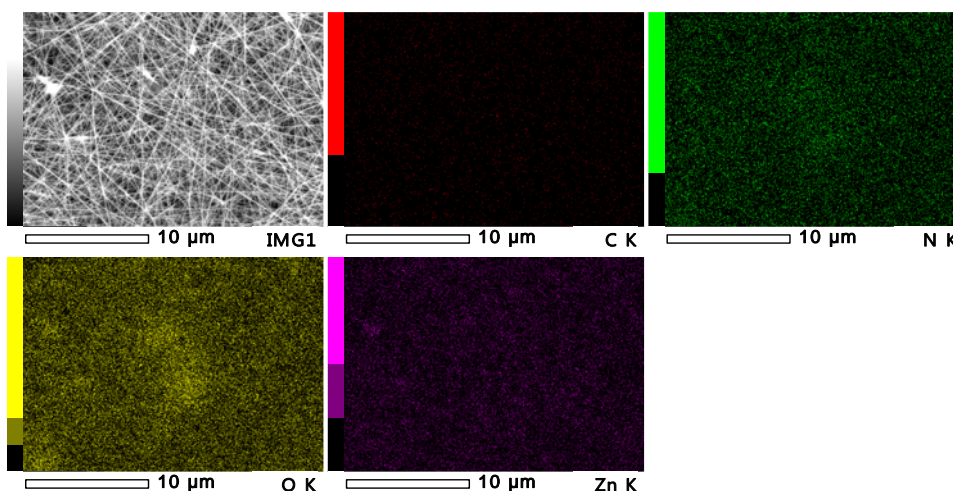


شکل ۲. طیف فروسرخ تبدیل فوریه نمونه نانوالیاف هیبریدی ZCN ۰/۵

در محدوده عدد موج ۷۰۰-۴۰۰ بر سانتی‌متر مربوط به پیوند اکسیژن-فلز هستند [۱۶]. بنابراین، در نمونه نانوالیاف هیبریدی ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>، باند مشاهده شده در عدد موج ۴۵۲ بر سانتی‌متر مربوط به پیوند Zn-O است. باند جذبی پهن موجود در ۱۷۰۰-۹۰۰ بر سانتی‌متر مربوط به خصلت ارتعاشی حلقه‌های اس-تری آزین و هپتازین و در نتیجه پیوندهای C-N و C=N در ساختار تراکم یافته g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> است [۱۷]. باند پهن قرار گرفته در محدوده ۳۳۰۰-۳۱۰۰ بر سانتی‌متر در اثر پیوند N-H باقی‌مانده از گروه‌های آمینی تراکم نیافته و گروه‌های هیدروکسیلی ناشی از آب جذب سطحی شده، هستند [۱۸]. بنابراین، حضور گروه‌های عاملی مربوط به وجود ZnO و g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> در این



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی FESEM از نانوالیاف ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و هیستوگرام مربوطه (الف و ب) قبل از پخت و (ج و د) بعد از پخت.



شکل ۴. نگاشت توزیع عنصری کربن، نیتروژن، اکسیژن و روی در نانوالیاف هیبریدی نمونه ۵٪ ZCN.

در این معادله،  $C_0$  و  $C$ ، غلظت متیلن آبی به ترتیب در زمان  $t=0$  و زمان  $t$  هستند.  $k$  ثابت سرعت ظاهری<sup>۱</sup> (بر حسب عکس دقیقه) سینتیک مرتبه اول است که سرعت فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه را سنجش می‌کند. قبل از روشن کردن لامپ و اعمال نور فرابنفش، مخلوط رنگ و فوتوکاتالیست به مدت یک ساعت در تاریکی هم زده شده است تا تعادل کامل جذب- و اجذب برقرار شود. در مدت این یک ساعت، تغییر قابل توجهی در غلظت رنگ مشاهده نشد. بنابراین، فرایند جذب سطحی، مسئول حذف رنگ متیلن آبی از محلول نیست، بلکه نقش نور بسیار تعیین کننده است. در

اندازه‌گیری شده است. این نتایج با گزارش سایر محققین به خوبی سازگاری دارد [۲۱].

### ۵.۳. بررسی خواص فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی نانوالیاف سنتز شده با استفاده از سرعت تجزیه متیلن آبی روی سطح آنها تحت نور فرابنفش به عنوان یک مدل، بررسی شد. سینتیک تجزیه فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی از مدل واکنش مرتبه اول لنگمویر- هینسلوود پیروی می‌کند و با معادله (۲) توصیف می‌شود [۲۲].

$$\ln(C_0/C) = kt, \quad (2)$$

۱. Apparent rate constant

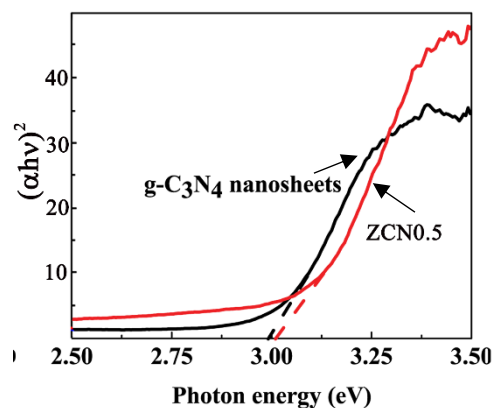
جدول ۱ آورده شده است. بر اساس تحلیل نتایج به دست آمده، نمونه ۵/۰ ZCN بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را در مقایسه با سایر نمونه‌ها از خود نشان داده است.  $(k=3/94 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1})$  و به عنوان نمونه بهینه، تعیین شد. ضمناً رنگ محلول در بازه زمانی دو ساعت در حضور این فوتوکاتالیست و نور تابشی فرابنفش، از آبی به بی‌رنگ تغییر کرد.

نانوکامپوزیت‌های یک بعدی اکسید روی، خاصیت فوتوکاتالیستی بهتری نسبت به حالت صفر بعدی دارند. در پژوهش‌های مختلف منتشر شده، علت برتری نانوساختارهای یک بعدی جدایش مؤثر الکترون-حفره در راستای محور c اکسید روی، به علت عدم جایگزیدگی الکترون در طول این محور، بیان شده است. همچنین به دلیل افزایش پراکندگی نور و بازتاب در نانوساختارهای یک بعدی، میزان جذب نور نسبت به نانوساختارهای صفر بعدی بهتر است که این عامل باعث بهبود خواص فوتوکاتالیستی آنها می‌شود. همچنین از دیگر مشکلات نانوساختارهای صفر بعدی اکسید روی، کلوخه شدن در حین انجام آزمون‌های فوتوکاتالیستی است که این مشکل در ساختارهای یک بعدی به دلیل رشد ترجیحی صفحات قطبی و غیر قطبی، کمتر است [۲۳]. علاوه بر اینها، با توجه به این که جذب سطحی مولکول رنگدانه به سطح فوتوکاتالیست اولین مرحله تخریب فوتوکاتالیستی است، ناحیه سطح نقش مهمی را در فعالیت نانومواد فوتوکاتالیست ایفا می‌کند. نانومواد یک بعدی ناحیه سطح بیشتری نسبت به نانوذرات صفر بعدی دارند [۲۴]. در مطالعه اخیر، ناحیه سطح مؤثر نانومیله‌های ZnO با رابطه زیر به عنوان تابعی از قطر و طول توصیف می‌شود [۲۵]:

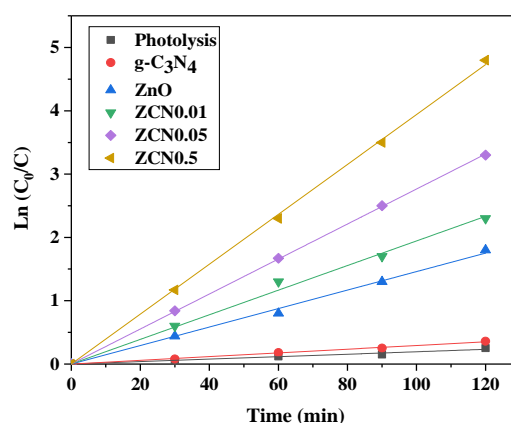
$$SA = \left[ \frac{1}{4} (r\sqrt{r}w^2) + rwl \right] d, \quad (3)$$

در این رابطه، SA ناحیه سطح مؤثر کل نمونه، w قطر متوسط، l طول متوسط و d چگالی سطحی نانومیله‌های ZnO روی زیرلایه است.

در مطالعه دیگری نانوسیم‌های ZnO با قطرهای مختلف



شکل ۵. تغییرات  $(\alpha hv)^2$  بر حسب انرژی فوتون برای نانوصفات  $g-C_3N_4$  و نانوالیاف هیبریدی ۵/۰ ZCN

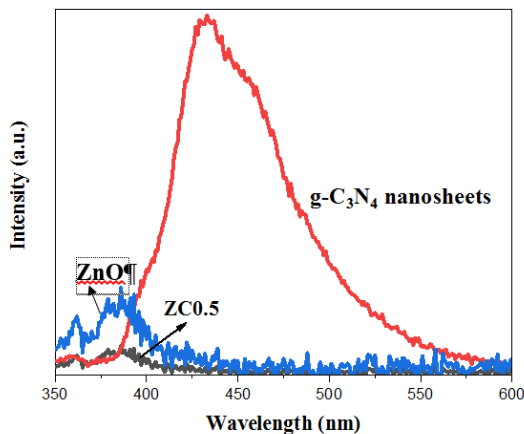


شکل ۶. تفاوت نمودارهای  $\ln(C_p/C)$  به عنوان تابعی از زمان تابش نور فرابنفش برای تخریب متیلن آبی در حضور نانوصفات  $g-C_3N_4$ ، نانوالیاف ZnO و  $ZnO/g-C_3N_4$  حاوی مقادیر مختلفی از  $g-C_3N_4$  در مقایسه با فوتولیز.

شکل ۶، تغییرات  $\ln(C_p/C)$  به عنوان تابعی از زمان تابش نور فرابنفش (تا ۱۲۰ دقیقه) برای نمونه‌های مختلف، نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، فرایند تخریب فوتوکاتالیستی مسئول حذف آلاینده است و فعالیت فوتوکاتالیستی همه نمونه‌ها از حالت فوتولیز (بدون حضور فوتوکاتالیست) بیشتر است. برای مقایسه بهتر میان نمونه‌های مختلف، نمودار سرعت تجزیه فوتوکاتالیستی در حضور نمونه‌های مختلف با مقادیر متفاوت از  $g-C_3N_4$  در شکل ۶ آورده شده است. لذا مقادیر ثابت سرعت (شیب خطوط نمودار سرعت تجزیه فوتوکاتالیستی) نمونه‌های مختلف در

جدول ۱. ثابت سرعت ظاهری به دست آمده برای نانوصفحات  $g-C_3N_4$ ، نانوالیاف  $ZnO$  و  $ZnO/g-C_3N_4$  حاوی مقادیر مختلفی از  $g-C_3N_4$ .

بدون فوتوکاتالیست	ZnO	ZCN ۰/۰۱	ZCN ۰/۰۵	ZCN ۰/۰۵	نانوصفحات $g-C_3N_4$	نمونه
۰/۱۹	۱/۴۶	۱/۹۴	۲/۷۶	۳/۹۴	۰/۲۹	$k (10^{-2} \text{ min}^{-1})$



شکل ۷. طیف فوتولومینسانس نانوصفحات  $g-C_3N_4$ ، نانوالیاف  $ZnO$  و نانوالیاف هیبریدی  $ZnO/g-C_3N_4$ .

گرفتند. طیف فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، حضور نانوصفحات  $g-C_3N_4$  و  $ZnO$  را روی سطح نانوالیاف هیبریدی تأیید کرد. ثابت سرعت تجزیه فوتوکاتالیستی متیلن آبی تحت نور فرابنفش در حضور نانوالیاف، برای نمونه بهینه  $ZnO/g-C_3N_4$  حدود ۲/۶ برابر بیشتر از ثابت سرعت در حضور  $ZnO$  خالص بود. علت این امر، جدایش بهتر الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده تحت تابش نور در فصل مشترک نانوالیاف هیبریدی  $ZnO/g-C_3N_4$  بود که با نتایج اندازه‌گیری‌های PL همان نمونه‌ها، به خوبی سازگاری دارد.

## ۵. قدردانی

نویسندگان از شورای پژوهش و فناوری دانشگاه صنعتی شریف و صندوق حمایت از پژوهشگران کشور INSF (کرسی فیزیک سطح و فصل مشترک به شماره گرنت ۹۴۰۰۰۹) برای حمایت و پشتیبانی مالی آنها، تشکر و قدردانی می‌کنند.

از ۳۰ تا ۳۰۰ نانومتر سنتز شده‌اند و فعالیت فوتوکاتالیستی آنها برای حذف رنگدانهٔ رزورین<sup>۱</sup> مقایسه شده‌است [۲۶]. بر اساس این تحقیق، در نانوسیم‌های باریک‌تر با قطر کمتر از ۹۰ نانومتر، فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش بسیار زیادی داشته‌است که به نسبت سطح به حجم بالای آنها و همچنین جاهای خالی بیشتر اکسیژن، ارتباط دارد. علاوه بر اینها، در مطالعهٔ دیگری که در گروه ما انجام شده است، نشان داده شده که هر چه طول نانوساختارهای یک بعدی  $ZnO$  که به صورت شاخه روی نانومیل‌ها رشد کرده‌اند، بیشتر باشد، فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش خواهد یافت، چرا که ناحیهٔ سطح مؤثر آنها افزایش می‌یابد [۲۷]. لذا به همین دلایل در این پژوهش از ساختار نانوالیاف کامپوزیتی استفاده شد.

## ۶.۳. طیف سنجی فوتولومینسانس

اصولاً شدت طیف فوتولومینسانس (PL) به میزان بازترکیب بارهای آزاد بستگی دارد. بنابراین، از طیف‌سنجی فوتولومینسانس برای بررسی به دام‌اندازی، مهاجرت و انتقال حامل‌های بار، استفاده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، پس از اتصال نانوصفحات  $g-C_3N_4$  و  $ZnO$ ، شدت طیف فوتولومینسانس کاهش می‌یابد که به علت کاهش سرعت بازترکیب حامل‌های بار است. بررسی و تحلیل این نتایج تأیید دیگری بر فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتر نانوالیاف  $ZnO/g-C_3N_4$  نسبت به نانوصفحات خالص  $g-C_3N_4$  و یا نانوالیاف خالص  $ZnO$  است.

## ۴. جمع‌بندی

نانوالیاف هیبریدی  $ZnO/g-C_3N_4$  حاوی غلظت‌های مختلفی از نانوصفحات  $g-C_3N_4$ ، با روش الکترورسی سنتز و سپس پخت شدند و به عنوان فوتوکاتالیست مورد استفاده قرار



## مراجع

13. J Wen, J Xie, X Chen, and X Li, *Appl. Surf. Sci.* **391** (2017) 72.
14. A Naseri, M Samadi, A Pourjavadi, A Z Moshfegh, and S Ramakrishna, *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 23406.
15. X Yang, C Shao, H Guan, X Li, and J Gong, *Inorg. Chem. Commun.* **7** (2004) 176.
16. A Naseri, M Samadi, N M Mahmoodi, A Pourjavadi, H Mehdipour, and A Z Moshfegh, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 3327.
17. S Yan, Z Li and Z Zou, *Langmuir* **25** (2009) 10397.
18. D Vogel, P Krüger, and J Pollmann, *Phys. Rev. B* **52** (1995) R14316.
19. M Samadi, H A Shivaee, A Pourjavadi, and A Z Moshfegh, *Appl. Catal. A: General* **466** (2013) 153.
20. P Sathishkumar, R Sweena, J J Wu, and S Anandan, *Chem. Eng. J.* **171** (2011) 136.
21. G Liu, P Niu, C Sun, S C Smith, Z Chen, and H M Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 11642.
22. P Du, A Bueno-López, M. Verbaas, A R Almeida, M Makkee, J A Moulijn, and G Mul, *J. Catal.* **260** (2008) 75.
23. M Samadi, M Zirak, A Naseri, M Kheirabadi, M Ebrahimi, and A Z Moshfegh, *Res. Chem. Intermediate* **45**, 4 (2019) 2197.
24. X Lu, G Wang, S Xie, J Shi, W Li, Y Tong, and Y Li, *Chem. Commun.* **48** (2012) 7717.
25. S Baruah, M A Mahmood, M T Z Myint, T Bora, and J Dutta, *Beilstein J Nanotechnol* **1** (2010) 14.
26. R Mohan, K Krishnamoorthy, and S J Kim, *Chem. Phys. Lett.* **539** (2012) 83-88.
27. M Ebrahimi, S Yousefzadeh, M Samadi, C Dong, J Zhang, and A Z Moshfegh, *Appl. Surf. Sci.* **435** (2018) 108.
1. [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/glaas\\_report\\_2014/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/glaas_report_2014/en/).
2. S Malato, P Fernández-Ibáñez, M I Maldonado, J Blanco, and W Gernjak, *Catal. Today* **147** (2009) 1.
3. A B Djurišić and Y H Leung, *Small* **2** (2006) 944.
۴. ل احمدخانی و ر عباسی، مجله پژوهش فیزیک ایران، ۱۷، ۳ (۱۳۹۶) ۳۳۷.
4. L Ahmadkhani and R Abasi, *Iran. J. Phys. Res.* **17**, 3 (2017) 337.
۵. س صفا، م اصغری، س مختاری و ر عظیمی‌راد، مجله پژوهش فیزیک ایران، ۱۷، ۴ (۱۳۹۶) ۵۶۱.
5. S Safa, M Asghari, S Mokhtari, and R Azimirad, *Iran. J. Phys. Res.* **17**, 4 (2017) 561.
6. M Samadi, M Zirak, A Naseri, E Khorashadizade, and A Z Moshfegh, *Thin Solid Films* **605** (2016) 2.
7. L T Chen, U H Liao, J W Chang, S Y Lu, and D HTsai, *Langmuir* **34**, 17 (2018) 5030.
8. M Zirak, O Moradlou, M R Bayati, Y T Nien, and A Z Moshfegh, *Appl. Surf. Sci.* **273** (2013) 391.
9. C B Ong, L Y Ng, and A W Mohammad, *Renew. and Sust. Energy Rev.* **81** (2018) 536.
10. H Yan, J Hou, Z Fu, B Yang, P Yang, K Liu, M Wen, Y Chen, S Fu, and F Li, *Mater. Res. Bull.* **44** (2009) 1954.
11. M Samadi, H A Shivaee, M Zanetti, A Pourjavadi, and A Moshfegh, *J. Mol. Catal. A Chem.* **359** (2012) 42.
12. M Samadi, A Pourjavadi, and A Z Moshfegh, *Appl. Surf. Sci.* **298** (2014) 147.