

تخریب فوتوکاتالیستی رنگ‌های آلی با استفاده از ساختار سه‌جزیی نانوذرات Ag/ نانومیل‌های ZnO / نانوالیاف PAN تحت تابش نور فرابنفش و نور طبیعی خورشید

غزاله اصغری سرابی^۱، مرصع صمدی^{۲*}، حبیب باقری^۳، و علیرضا مشفق^{۴*}

۱. مرکز علوم و فناوری نانو، پژوهشکده جامع علوم و فناوری‌های همگرا، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۲. گروه شیمی فیزیک و نانو، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران

۳. دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۴. دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

پست الکترونیکی: m.samadi@alzahra.ac.ir, moshfegh@sharif.edu

(دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۹/۲۳؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۵/۰۲/۰۶)

چکیده:

دسترسی به آب سالم مستلزم تصفیه مؤثر پساب‌ها است که می‌توان از طریق فرایندهای نوین فوتوکاتالیستی به آن دست یافت. در این تحقیق، نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل (PAN) به‌عنوان بستری کم‌هزینه و قابل تولید در مقیاس بالا، به منظور بستر رشد نانومیل‌های ZnO الکتروریسی شدند. سپس نانوذرات Ag به‌طور یکنواخت بر روی نانومیل‌های ZnO / نانوالیاف PAN رسوب داده شدند تا نمونه‌های نانوذرات Ag / نانومیل‌های ZnO / نانوالیاف PAN با غلظت بهینه شده نقره آماده شود. فوتوکاتالیست‌های تهیه‌شده برای تخریب نوری رنگ اسید نارنجی ۷ و ترکیب متیلن آبی و رودامین بی به‌عنوان الگوی آلاینده‌های آلی تحت تابش نور فرابنفش و نور طبیعی خورشید بررسی شد. نمونه نانوذرات Ag / نانومیل‌های ZnO / نانوالیاف PAN فعالیت فوتوکاتالیستی ۱/۷ برابر بیشتر از نانومیل‌های ZnO / نانوالیاف PAN در تخریب فوتوکاتالیستی اسید نارنجی ۷ تحت نور فرابنفش نشان داد. به علاوه، لایه نانوذرات Ag / نانومیل‌های ZnO / نانوالیاف PAN به‌ترتیب ۵/۸۳٪ و ۴۰/۶۰٪ تخریب فوتوکاتالیستی متیلن آبی و رودامین بی را طی ۶۰ دقیقه تابش نور طبیعی خورشید نشان داد. مطالعات بررسی سازوکار تخریب فوتوکاتالیستی با افزودن مهارکننده‌ها نشان داد که تولید الکترون‌های پلاسماونی داغ بر روی نانوذرات Ag در اثر تابش نور فرابنفش، نقش کلیدی در بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه نانوذرات Ag / نانومیل‌های ZnO / نانوالیاف PAN ایفا می‌کند. این فوتوکاتالیست منعطف و با استحکام مکانیکی بالا یک سامانه امیدبخش محسوب می‌شود که مسیر بالقوه‌ای برای تحقیقات آینده و تصفیه کارآمد پساب فراهم می‌آورد.

واژه‌های کلیدی: الکتروریسی، فعالیت فوتوکاتالیستی، رنگ‌های آلی، تشدید پلاسماونی، نور خورشید

ایجاد آثار نامطلوب بر سلامت انسان، به یکی از نگرانی‌های

فزاینده در سطح جهانی تبدیل شده‌اند [۱، ۲]. تخلیه سالانه

مقادیر قابل توجهی از رنگ‌های صنعتی و داروهای مقاوم به

تجزیه، مانند آنتی‌بیوتیک‌ها به محیط‌زیست، منجر به آلودگی

منابع آبی و باقی‌ماندن این ترکیبات در زنجیره غذایی انسان

شده است. این مسئله ضرورت توسعه روش‌های مؤثر برای

حذف آلاینده‌های رنگی و دارویی از پساب را بیش از پیش

۱. مقدمه

در سال‌های اخیر، ورود گسترده آلاینده‌های آلی و معدنی ناشی

از فعالیت‌های انسانی به منابع آب سطحی و زیرزمینی، به یکی

از چالش‌های اصلی در حوزه سلامت و محیط‌زیست تبدیل

شده است. به‌ویژه آلاینده‌های آلی نوظهور نظیر رنگ‌ها، داروها،

مواد مراقبت شخصی و ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز، با

نمایان می‌سازد [۳ و ۴]. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته که گونه‌های فعال اکسیژن نظیر $\bullet\text{OH}$ ، H_2O_2 و $\text{O}_2^{\bullet-}$ تولید می‌کنند، روش‌های قدرتمندی برای حذف مؤثر آلاینده‌های نوظهور به شمار می‌آیند [۵]. در میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فوتوکاتالیست‌های ناهمگن مبتنی بر نانوساختارهای نیمه‌رسانا به دلیل سادگی و مقرون به صرفه بودن توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. علاوه بر این، قابلیت فوتوکاتالیست‌ها در معدنی‌سازی کامل آلاینده‌های آلی به CO_2 و آب، آن‌ها را به گزینه‌ای جذاب برای تصفیه این آلاینده‌ها تبدیل کرده است [۶ و ۷].

در فرآیند فوتوکاتالیستی توسط نیمه‌رسانا، تحت تابش نور، الکترون‌ها و حفره‌ها به عنوان حامل‌های بار به ترتیب در نوار رسانش و ظرفیت ایجاد می‌شوند و به سطح فوتوکاتالیست منتقل شده و گونه‌های فعال اکسیژن را به عنوان اکسیدکننده‌های قوی برای تخریب و معدنی‌سازی مواد آلی تشکیل می‌دهند [۷ و ۸]. در سال‌های اخیر، تلاش‌های قابل توجهی برای ارتقای جداسازی جفت الکترون-حفره و به تأخیر انداختن بازترکیب آن‌ها صورت گرفته است که یک راهبرد کلیدی برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی محسوب می‌شود. به منظور ارتقای جداسازی الکترون-حفره، ترکیب فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر نیمه‌رسانا با سایر نیمه‌رساناها و مواد رسانا مانند گرافن، نانولوله‌های کربنی و فلزات استفاده شده است [۸ و ۹].

ZnO معمولاً در ساختار ورتزیت متبلور می‌شود و نیمه‌رسانای نوع n است و گاف مستقیم $2/3 \text{ eV}$ دارد [۱۰ و ۱۱]. ZnO به دلیل فراوانی، عدم سمیت، قابلیت سنتز آسان در مقیاس بالا و توانایی اکسایش بالا برای تولید گونه‌های اکسند، گزینه نویدبخشی برای تصفیه کارآمد پساب حاوی آلاینده‌های نوظهور محسوب می‌شود [۱۰ و ۱۲]. ترکیب نانوساختارهای ZnO با فلزات نجیب مانند Ag و Au که دارای الکترون‌های قطبیده سطحی هستند، می‌تواند عملکرد فوتوکاتالیستی را تعدیل کرده و بازترکیب سطحی را کاهش دهد و در نتیجه موجب بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی در تخریب آلاینده‌های آلی شود [۱۳-۱۶].

بازیافت فوتوکاتالیست از آب تصفیه‌شده یکی از دغدغه‌های اصلی در مطالعات مربوط به فوتوکاتالیست‌ها است [۱۷]. تثبیت و مهار فوتوکاتالیست بر روی لایه نانوالیاف پلیمری انعطاف‌پذیر یکی از مسیرهای نوظهور برای جداسازی سریع و ساده به منظور رفع این چالش محسوب می‌شود [۱۸]. پلی‌اکریل‌نیتریل (PAN) به طور گسترده به عنوان یک پلیمر کم‌هزینه و مقیاس‌پذیر برای ساخت نانوالیاف شناخته می‌شود که هزینه مواد خام آن نسبتاً پایین (حدود ۲ تا ۴ دلار به ازای هر کیلوگرم) است [۱۹]. قابلیت بالای ریسندگی و امکان بهبود و اصلاح آسان، PAN را برای فرایندهای الکترووریسی در مقیاس بزرگ مناسب می‌سازد [۲۰]. الکترووریسی یک مسیر ساده و قابل کنترل برای تولید الیاف پیوسته با قطرهای قابل کنترل از مقیاس نانو تا میکرو فراهم می‌آورد و لایه‌هایی با تخلخل بالا و سازگار با محیط‌زیست ایجاد می‌کند که می‌توانند به عنوان بستر مؤثر برای فوتوکاتالیست‌ها به کار روند [۱۳ و ۱۷]. افزون بر این، لایه‌های نانوالیاف PAN دارای پایداری شیمیایی و حرارتی عالی هستند که امکان استفاده مجدد چندباره را در کاربردهای گوناگون از جمله پالایش، کاتالیست‌ها، پزشکی، مهندسی بافت و حسگری فراهم می‌آورند [۲۱ و ۲۲]. در این پژوهش، از لایه‌های الکترووریسی‌شده PAN انعطاف‌پذیر، کم‌هزینه و مقیاس‌پذیر برای رشد نانومیله‌های ZnO به عنوان فوتوکاتالیست استفاده شد. نانوالیاف به دلیل سطح ویژه زیاد، گزینه‌های مناسبی برای رشد و تثبیت نانومواد فوتوکاتالیستی هستند [۲۰]. علاوه بر این، ZnO یک اکسید فلزی فراوان، کم‌هزینه و قابل دسترس است، که آن را به گزینه‌ای آرمانی برای کاربردهای عملی فوتوکاتالیستی تبدیل می‌کند [۲۳]. هدف این مطالعه تزئین نانوذرات Ag بر روی لایه‌های نانومیله‌های ZnO / نانوالیاف PAN به منظور بهره‌برداری از تشدید پلاسمون سطحی تحت تابش نور فرابنفش و نور طبیعی خورشید برای تخریب رنگ‌ها و ترکیب رنگ‌ها است.

۲. مواد و روش‌ها

پلی‌اکریل‌نیتریل با وزن مولکولی ۱۰۰۰۰۰، دی‌متیل‌فورم‌آمید (DMF) ۹۸٪، ترت-بوتیل‌الکل (t-BuOH) ۹۹٪ و اتانول ۹۹٪ از

جت مرتبط است. پارامترهای مختلفی، مانند (الف) متغیرهای محلول پلیمری (غلظت، گرانی، رسانایی، وزن مولکولی پلیمر و فشار بخار حلال)، (ب) شرایط محیطی (دمای محیط و رطوبت)، و (ج) شرایط عملیاتی (ولتاژ اعمالی، فاصله نوک سرنگ تا جمع‌کننده، نرخ تغذیه پلیمر و نوع جمع‌کننده) می‌توانند منجر به تولید نانوالیاف با ساختارهای متفاوت شوند. تیلور یک شبیه‌سازی نظری برای تعیین اثرات پارامترهای اصلی در الکتروروسی ارائه داد. معادله (۲) رابطه بین ولتاژ بحرانی (V_c) برای تشکیل جت پلیمری و دیگر پارامترهای عملیاتی را توصیف می‌کند [۲۶]:

$$V_c^2 = \frac{\gamma H^2}{L^2} \left(\ln \frac{\gamma L}{R} - \frac{2}{3} \right) (1/30 \pi \gamma R) (0/09) \quad (2)$$

در رابطه، γ کشش سطحی محلول پلیمری، L طول سوزن، R شعاع سوزن و H فاصله نوک سوزن تا جمع‌کننده را نشان می‌دهد. به‌طور کلی، بین تمامی پارامترها تعامل پیچیده‌ای وجود دارد و برخی از آن‌ها می‌توانند تأثیرات متضادی بر کیفیت نانوالیاف داشته باشند. بنابراین، این پارامترها باید با دقت بهینه‌سازی شوند تا نتایج موردنظر حاصل شود. نانوالیاف یکنواخت، بدون بید، با قطر کم و با سطح ویژه بالا برای کاربرد در فرایندهای فوتوکاتالیستی مطلوب هستند. تغییر این متغیرها منجر به شکل‌گیری ساختارهای متفاوتی می‌شود، از جمله ساختارهای بی‌بافت، متخلخل، توخالی، هسته-پوسته و غیره. تنوع ساختاری این مواد، زمینه‌ساز کاربردهای گسترده‌ای در پالایش هوا و آب [۲۷]، ابرخازن‌ها [۲۸]، باتری‌ها [۲۸]، کاتالیستها [۲۹]، و رهایش دارو [۳۰] شده است [۲۶].

به منظور دستیابی به زیرلایه با ساختار الیاف بهینه، با توجه به اثر پارامترهای مختلف الکتروروسی بر یکدیگر، از روش طراحی آزمایش CCD در ۵ سطح و تغییر ۴ پارامتر موثر در فرآیند الکتروروسی شامل غلظت محلول، ولتاژ، فاصله و نرخ تغذیه استفاده شد (جدول ۱)، و نانوالیاف‌هایی با شرایط مختلف تهیه شدند.

بدین منظور، محلول پلیمری PAN با درصد وزنی‌های مختلف در حلال DMF تهیه و سپس در سرنگ ۱۰ میلی‌لیتری ریخته شدند. به منظور الکتروروسی محلول‌های تهیه شده، سوزن سرنگ به منبع تغذیه با ولتاژ بالا متصل شد و ولتاژ تنظیم گردید.

شرکت Merck تهیه شد. هگزامیلن‌تترامین، متیلن آبی، رودامین بی و اسید نارنجی ۷ از شرکت Sigma Aldrich و روی استات دی‌هیدرات و روی نیترات هگزا‌هیدرات از شرکت Titrachem و نیترات نقره از شرکت Honeywell تهیه گردید. اتیلن دی‌آمین تتراستیک اسید دی‌سدیم نیز از شرکت Sigma تهیه شد.

۲.۱. سنتز نانوالیاف PAN

برای ساخت زیرلایه نانولیفی از روش الکتروروسی استفاده شد که روشی آسان، ارزان، پرکاربرد و قابل تولید در مقیاس بالاست. همچنین این روش امکان تولید زیرلایه‌های نانولیفی منعطف و متخلخل را فراهم می‌سازد. در این روش، به دلیل دافعه بین بارهای سطحی در یک سیال گرانیو-کشنان، الیاف پیوسته یک بعدی با قطر چند نانومتر تا چند میکرومتر تولید می‌شوند [۲۴]. در این روش، نوک سوزن به قطب مثبت و جمع‌کننده به قطب منفی منبع ولتاژ وصل می‌شود. به کمک یک میدان الکتریکی با ولتاژ بالا (۳۰-۵ kV)، محلول پلیمری باردار شده و در نوک سوزن یک مخروط به نام مخروط تیلور تشکیل می‌شود [۲۵]. هنگامی که میدان الکتریکی در ولتاژ اعمالی مشخص (V_c) بر نیروی گرانیو-کشنان و کشش سطحی غلبه کند، یک جت منفرد از رأس مخروط تیلور از محل خارج می‌شود. این جت شتاب گرفته و به‌سوی جمع‌کننده که میدان الکتریکی مخالف دارد کشیده می‌شود. ابتدا جت به‌مدت مشخصی به‌صورت مستقیم حرکت می‌کند که به آن ناحیه پایداری، بخش مستقیم یا جت خطی گفته می‌شود. در مرحله بعد، جت به‌دلیل دافعه بارها شروع به خم‌شدن کرده و حلقه‌های مارپیچی به‌وجود می‌آورد که جت‌های شلاقی یا ناحیه ناپایداری نامیده می‌شوند. در نهایت، جت کشیده شده و با تبخیر حلال بر روی جمع‌کننده به‌صورت نانوالیاف جمع می‌شود. قطر جت انتهایی (d_t)، که نمایانگر قطر نانوالیاف نهایی است، توسط رابطه زیر بیان می‌شود [۲۶]:

$$d_t = \left(\gamma \epsilon \frac{2Q^2}{I^2 \pi (2 \ln \chi - 3)} \right)^{1/3} \quad (1)$$

در این رابطه، γ کشش سطحی محلول، ϵ ثابت دی‌الکتریک محیط پیرامون جت، Q نرخ جریان سیال، I جریان الکتریکی عبوری از جت، و χ طول موج ناپایداری خمشی را نشان می‌دهد که بدون بعد است و با نسبت شعاع آشفستگی خمشی به شعاع

ZnO بر روی الیاف پلیمری تشکیل شود. در ادامه، نانوالیاف در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت درون یک کوره حرارت داده شدند تا نانوذرات ZnO روی زیرلایه بلورین شوند.

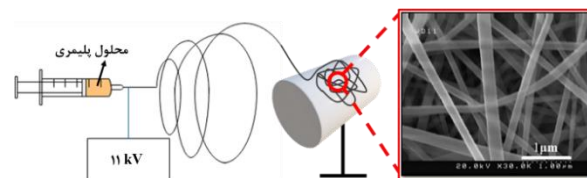
در مرحله بعد، یک محلول آبی حاوی ۲۵ میلی مول روی نیترات هگزا هیدرات ($(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$) و ۲۵ میلی مول هگزامتیلن تترا آمین به عنوان محلول رشد نانومیله های ZnO تهیه گردید. زیرلایه های نانولیفی با پوشش دانه های ZnO، درون محلول رشد قرار داده شدند و در دمای ۹۵ درجه سانتیگراد روی یک همزن حرارتی به طور مداوم به مدت ۱۰ ساعت هم زده شدند. در نهایت، زیرلایه ها با آب دیونیزه (DI) شسته شده و در هوا خشک شدند.

۲.۳. سنتز نانو ذرات Ag/ نانو میله های ZnO/ نانوالیاف PAN

لایه نانومیله های ZnO/ نانوالیاف PAN سنتز شده، تحت تابش نور فرابنفش (UV) به مدت ۴ ساعت (۲ ساعت برای هر طرف لایه) قرار گرفت. به منظور بررسی تأثیر غلظت متفاوت بارگذاری نقره، لایه نشانی با غلظت های پایین تر و بالاتر پیش ماده نقره ($0/5$ ، 1 و $1/5$ درصد وزنی) انجام شد. بنابراین، ۴۲ میلی لیتر محلول نیترات نقره (AgNO_3) با درصد وزنی های متفاوت در ۴۰ میلی لیتر آب و ۲ میلی لیتر اتانول تهیه شد و لایه های نانولیفی در این محلول شناور شدند. پس از آن، محلول در محیط تاریک به مدت ۲ ساعت هم زده شد. در نهایت، لایه های نانولیفی سه بار با آب دیونیزه شسته شده و در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت خشک شدند تا به عنوان فوتوکاتالیست مورد استفاده قرار بگیرند. شکل ۲، طرحواره روند تهیه نانوذرات Ag/ نانومیله های ZnO/ نانوالیاف PAN را نشان می دهد.

۳. روش های مشخصه یابی

۳.۱. بررسی مشخصات بلوری، ریخت شناسی و گاف نواری



شکل ۱. طرحواره چیدمان فرایند رشد نانو الیاف به روش الکتروریسی.

جدول ۱. تعیین بزرگی پارامترهای موثر بر فرایند الکتروریسی در طراحی آزمایش به روش CCD.

بیشترین مقدار	کمترین مقدار	واحد	پارامتر
۲۰	۱۲	gL^{-1}	غلظت
۱۸	۱۴	kV	ولتاژ
۱۴	۸	cm	فاصله
۱/۷	۰/۹	mLh^{-1}	نرخ تغذیه

جریان محلول با استفاده از پمپ سرنگ کنترل شد و با نرخ تغذیه تنظیم شده الکتروریسی شد. همچنین، فاصله بین سرنگ و جمع کننده در مقادیر اشاره شده در جدول ۱ تنظیم شد. الیاف پلیمری روی یک صفحه جمع کننده استوانه ای پوشیده شده با ورقه آلومینیومی در رطوبت ۲۵٪ و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد جمع آوری شدند (شکل ۱). نانوالیاف PAN بهینه، با ولتاژ ۱۱ kV، فاصله ریسندگی ۱۰ cm، نرخ تغذیه 1 mL h^{-1} و سرعت چرخش درام ۲۰۰ rpm، روی درام استوانه ای شکل الکتروریسی شدند.

۲.۲. سنتز نانو میله های ZnO/ نانوالیاف PAN

بستر نانوالیاف منعطف PAN تهیه شده برای رشد نانومیله های ZnO با استفاده از روش رسوب دهی شیمیایی حمامی^۱ (CBD) مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله نخست، محلولی حاوی ۵ میلی مول روی استات دی هیدرات $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و اتانول به عنوان محلول دانه ZnO تهیه شد. این محلول به مدت ۱ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد هم زده شد تا محلولی شفاف و یکنواخت حاصل شود. سپس، نانوالیاف PAN با استفاده از روش غوطه وری در محلول دانه ZnO پوشش داده شدند. پس از خشک شدن در دمای محیط، این فرآیند پنج بار تکرار شد تا لایه ای یکنواخت و به میزان ضخامت کافی از دانه

به منظور بررسی ریخت‌شناسی سطح و شکل سطح مقطع نانوالیاف، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل (FESEM, TESCAN MIRA II LMU) استفاده شد. ساختار بلوری نانومیل‌های ZnO با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و منبع تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) بررسی شد. داده‌های XRD در محدوده زاویه 2θ بین 20° تا 80° با گام 0.02° ثبت گردید. برای تعیین گاف نواری نمونه‌ها، از طیف‌سنج نوری (Spectrophotometer, PerkinElmer, Nory, Shelton, USA) در حالت بازتابی استفاده شد.

۳.۲. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها از طریق تخریب رنگ اسید نارنجی ۷ و ترکیب رنگ متیلن آبی و رودامین بی، بررسی شد. بدین منظور، لایه‌های نانولیفی با ابعاد $1/5 \times 4/5$ سانتی‌متر در ۱۵ میلی‌لیتر محلول ۱۰ میکرومولار متیلن آبی و رودامین بی و $4/5$ میکرومولار اسید نارنجی ۷ غوطه‌ور شدند. به‌منظور دست‌یابی به تعادل جذب رنگ روی سطح فوتوکاتالیست، محلول رنگی به مدت ۶۰ دقیقه در تاریکی و با سرعت 250° دور در دقیقه روی یک همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس، محلول رنگی اسید نارنجی ۷ تحت تابش لامپ فرابنفش (فیلپس، ۱۵ وات) در فاصله ۵ سانتی‌متری و تحت هم‌زدن ملایم مداوم قرار گرفت. همچنین محلول ترکیب رنگی متیلن آبی و رودامین بی، به مدت یک ساعت تحت تابش نور طبیعی خورشید قرار گرفت.

نرخ تخریب فوتوکاتالیستی رنگ آلاینده از طریق طیف‌سنجی UV-Vis (Jasco V-530) در طول‌موج جذب مشخصه رنگ متیلن آبی (۶۶۴ نانومتر) و رودامین بی (۵۵۳ نانومتر) و اسید نارنجی ۷ (۴۸۸ نانومتر) در فواصل زمانی ۳۰ دقیقه تا ۲۴۰ دقیقه اندازه‌گیری شد.

۴. نتایج و بحث

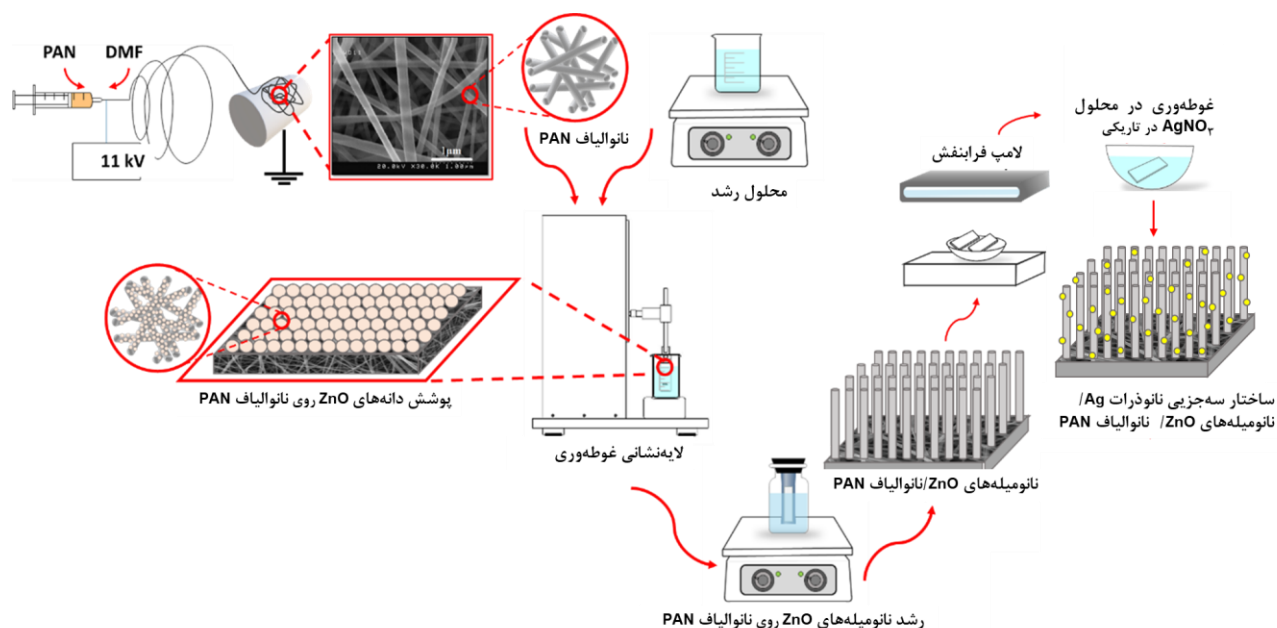
۴.۱. ریخت‌شناسی سطح

برای بررسی ریخت‌شناسی سطح و ساختار فوتوکاتالیست‌های تهیه‌شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

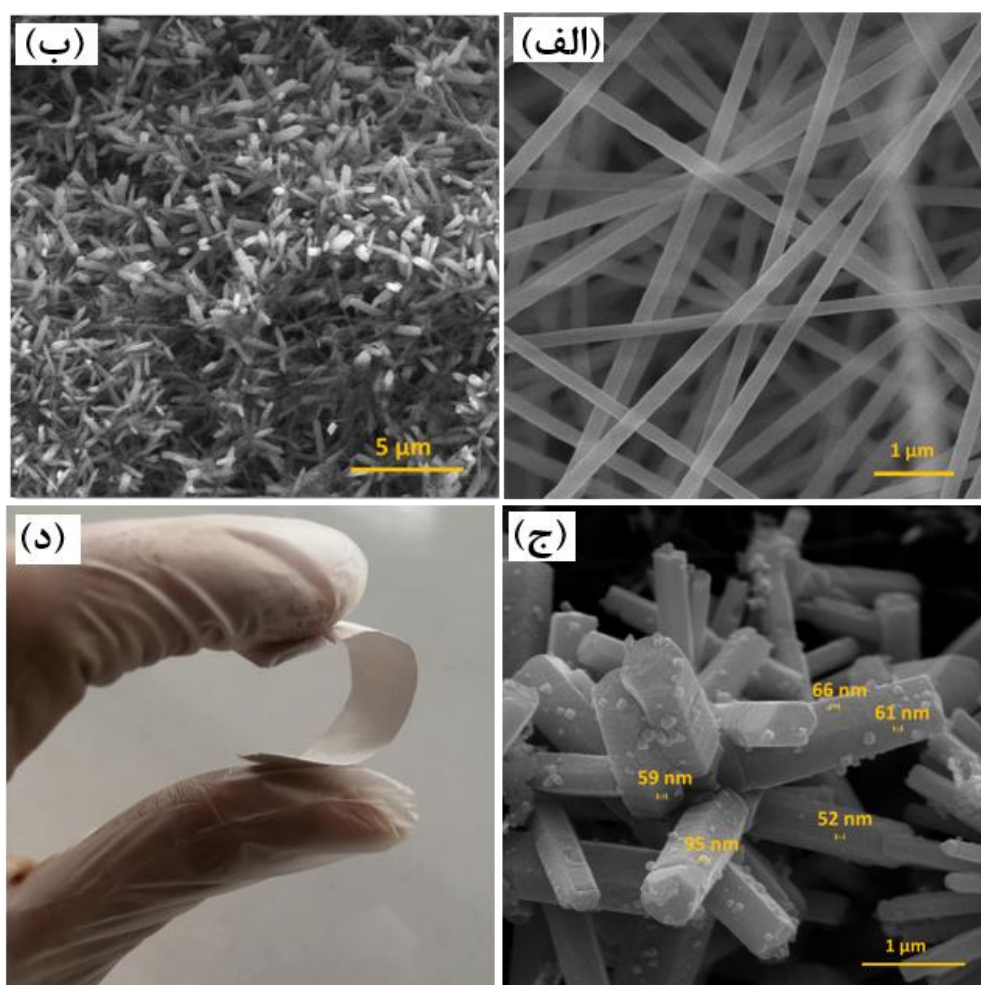
(FESEM) استفاده شد. تصویر FESEM از نانوالیاف بهینه PAN در شکل ۳. (الف) نشان داده شده است که سطحی صاف، یکنواخت و بدون پید دارند. قطر میانگین نانوالیاف با استفاده از نرم‌افزار ImageJ بر اساس ۱۰۰ نقطه متفاوت 5 ± 211 نانومتر اندازه‌گیری شده است. همچنین ضخامت متوسط ۱۰۰ نقطه متفاوت این لایه‌های نانولیفی ۵۰ میکرومتر اندازه‌گیری شده است. تصاویر FESEM از نانومیل‌های ZnO رشدیافته بر سطح نانوالیاف PAN در شکل ۳. (ب)، ارائه شده است. میانگین طول و قطر نانومیل‌ها به ترتیب حدود $1/2$ میکرومتر و ۱۷۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. در شکل ۳. (ج)، نانوذرات نقره نشانده شده روی سطح نانومیل‌های ZnO با غلظت بهینه، به‌وضوح قابل مشاهده هستند، که قطر متوسط آن‌ها حدود 18 ± 46 نانومتر اندازه‌گیری شده است. یکی از ویژگی‌های مثبت این لایه‌ها، انعطاف‌پذیری آن‌ها است که در شکل ۳. (د) قابلیت خم شدن لایه نانومیل‌های ZnO / نانوالیاف PAN نشان داده شده است. این لایه‌ها قبل و بعد از خمش، پیچش و تا شدن وزن شدند و اختلاف وزن‌ها قابل چشم‌پوشی بود.

به‌منظور بررسی تأثیر غلظت‌های متفاوت لایه‌نشانی نقره، آزمون‌های تکمیلی با غلظت‌های پایین‌تر و بالاتر پیش‌ماده نقره (0.5% و 1% و $1/5$ درصد وزنی) انجام شد. نتایج نشان داد که در غلظت‌های پایین‌تر، پوشش‌دهی نانوذرات نقره بر سطح نانومیل‌های ZnO یکنواخت نیست. با بررسی تصویر SEM مربوط به نمونه با بارگذاری 0.5% درصد وزنی نقره (شکل ۴. (الف))، مشاهده شد که برخی از نانومیل‌های ZnO فاقد پوشش نانوذرات نقره هستند (تصویر درون شکل SEM، ظاهر نمونه را نشان می‌دهد). این پدیده به چگالی ناکافی جوانه‌زنی در فرآیند کاهش نسبت داده شد که منجر به توزیع نامناسب مکان‌های فعال فوتوکاتالیستی و در نتیجه افزایش محدود کارایی شد.

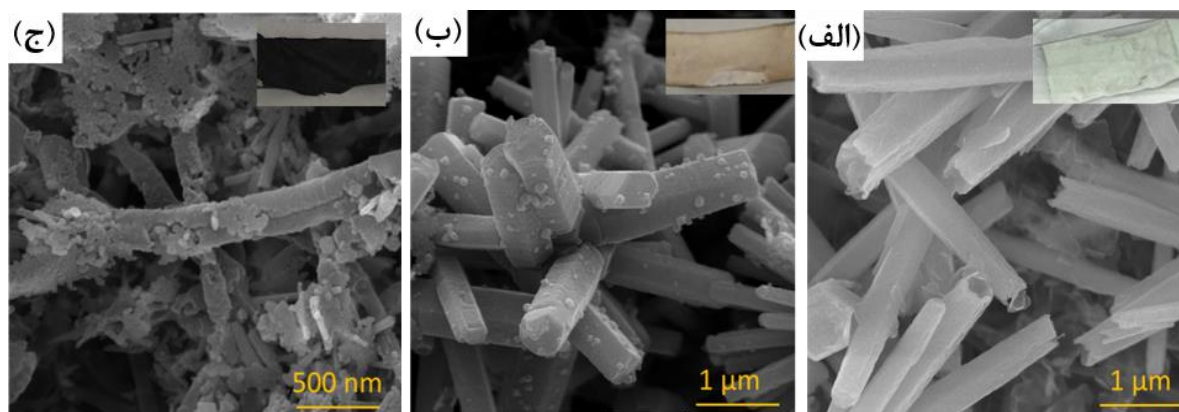
در مقابل، در غلظت‌های بالاتر نقره ($1/5$ درصد وزنی)، رنگ نمونه‌ها به سیاه تغییر یافت (تصویر درون شکل ۴. (ج))، که نشان‌دهنده اکسید شدن نانوذرات نقره و تشکیل فاز اکسید نقره (Ag_2O) بود. همچنین تصویر SEM در شکل ۴. (ج)، توزیع نامنظم و پراکندگی بیش‌ازحد ذرات نقره را نشان می‌دهد. در



شکل ۲. طرح‌واره فرآیند تهیه نانومیله‌های ZnO، نانوذرات نقره و نمایش کل فرایند تهیه کامپوزیت نانوذرات Ag/ نانومیله‌های ZnO/ نانو الیاف.



شکل ۳. (الف) تصاویر FESEM نانوالیاف PAN، (ب) نانومیله‌های ZnO/ نانوالیاف PAN، (ج) نانوذرات Ag/ نانومیله‌های ZnO/ نانوالیاف PAN و (د) تصاویر میکروسکوپی از انعطاف‌پذیری و قابلیت خم‌شدگی نانومیله‌های ZnO/ نانوالیاف PAN.



شکل ۴. تصاویر FESEM نانوذرات Ag/ نانومیل‌های ZnO/ نانوالیاف PAN با غلظت نقره (الف) ۵/۰، (ب) ۱ و (ج) ۱/۵ درصد وزنی.

۳.۴. خواص نوری

طیف‌سنجی جذب نوری به منظور بررسی خواص نوری نمونه‌های نانوذرات Ag/ نانومیل‌های ZnO/ نانوالیاف PAN و نانومیل‌های ZnO/ نانوالیاف PAN به کار گرفته شد (شکل ۶. (الف)). بیشینه جذب در حدود ۳۷۲ نانومتر مشاهده شد که به شکاف نواری ذاتی وسیع ZnO نسبت داده می‌شود [۳۳]. رسوب فلزات نجیب مانند Ag بر سطح نانومیل‌های ZnO می‌تواند شدت جذب را در تمامی طول‌موج‌ها افزایش دهد. بیشترین افزایش شدت جذب در حدود ۵۴۰ نانومتر مشاهده شد که می‌تواند به اثر تشدید پلاسمون سطحی موضعی (SPR) مرتبط با نانوذرات Ag نسبت داده شود. نمای بزرگ‌نمایی شده بازه طول موج ۴۵۰ تا ۶۲۰ نانومتر برای نمونه نانوذرات Ag/ نانومیل‌های ZnO/ نانوالیاف PAN در کادر داخل شکل ۶. (الف) ارائه شده است که امکان مشاهده دقیق‌تر بیشترین افزایش شدت جذب در حدود ۵۴۰ نانومتر را فراهم می‌کند. افزایش جذب نور مرئی در اثر افزودن Ag به نمونه ZnO در مطالعات منتشرشده دیگر نیز گزارش شده است [۳۴-۳۶].

به منظور تعیین گاف نواری نمونه‌های سنتز شده، از روش تاک (Tauc) که در رابطه (۳) توصیف شده است، و با به‌کارگیری نتایج طیف‌سنجی جذبی استفاده کردیم. نتایج این روش برای هر دو نمونه مورد نظر در نمودار تاک در شکل ۶. (ب) ارائه شده است:

$$(ah\nu)^n = C(h\nu - E_g) \quad (3)$$

در این رابطه، h ثابت پلانک (4.1357×10^{-15} eV s)، ν فرکانس فوتون (s^{-1})، E_g گاف نواری (eV)، C یک ثابت و α ضریب جذب در یک طول موج مشخص است. عامل n برای نیمه‌هادی ZnO

مقابل، شکل ۴. (ب) توزیع یکنواخت و همگن نانوذرات نقره بر سطح نانومیل‌های ZnO را نشان می‌دهد. بنابراین، این مشاهدات منجر به انتخاب غلظت ۱ درصد وزنی نقره به عنوان مقدار بهینه در این پژوهش شد، چون در این محدوده از اکسید شدن نانوذرات نقره جلوگیری می‌شود و در عین حال از کم‌پوشی و تجمع ذرات نیز پرهیز می‌شود. در این شرایط، نانوذرات نقره به صورت یکنواخت پراکنده شده‌اند و این امر سبب بهبود جدایش بارهای نوری و جذب نور مرئی بدون ایجاد مراکز بازترکیب می‌شود.

۲.۴. ساختار بلوری و خواص فیزیکی

ماهیت بلوری فوتوکاتالیست‌ها با الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵، الگوی XRD مربوط به نانوالیاف PAN خالص، یک قله پراش مشخص در زاویه $2\theta = 17.30^\circ$ را نشان می‌دهد که متناظر با بازتاب شبکه راست‌گوشه‌ای، مشخصه نانوالیاف PAN است [۳۱]. قله‌ها با ساختار ورتزیت شش‌گوش معمول ZnO (شماره کارت PDF : ۱۳۱۶-۱۰۰-۹۸) مطابقت دارند [۳۲]. پارامترهای شبکه به صورت $a = b = 0.324$ نانومتر و پارامتر $c = 0.519$ نانومتر با نسبت $c/a = 1.6019$ گزارش شده‌اند که با کارت استاندارد مطابقت دارد. شایان ذکر است که الگوی XRD مشابهی برای سامانه حاوی نانوذرات Ag/ نانومیل‌های ZnO/ نانوالیاف PAN نیز مشاهده شد و به دلیل غلظت کم نقره در نمونه، هیچ قله‌ای مربوط به فازهای دیگر مشاهده نشد.

دقیقه در تاریکی هم‌زده شد تا تعادل جذب و واجذب میان اسید نارنجی ۷ و سطح فوتوکاتالیست برقرار شود. تجزیه فوتوشیمیایی اسید نارنجی ۷ در غیاب فوتوکاتالیست مشاهده نشد. این نتیجه نشان می‌دهد فرآیند فوتولیز قابل توجه نبوده و در نتیجه قابلیت اطمینان ویژگی فوتوکاتالیستی نمونه تأیید می‌شود. نانوالیاف PAN خالص فعالیت فوتوکاتالیستی ضعیفی را نشان دادند که مربوط به جذب محلول رنگ اسید نارنجی ۷ است. با این حال، لایه‌های نانومیله‌های ZnO / نانوالیاف PAN و نانوذرات Ag / نانومیله‌های ZnO / نانوالیاف PAN عملکرد فوتوکاتالیستی بالایی را به‌نمایش گذاشتند.

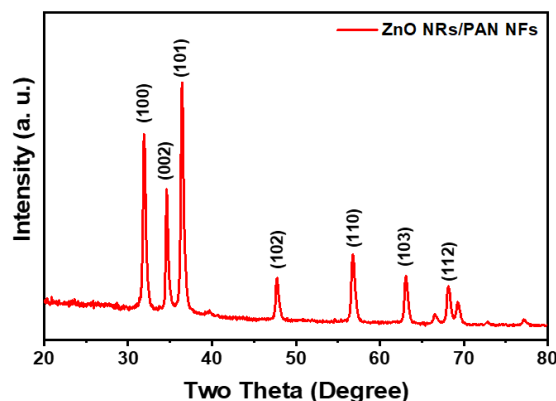
بازده تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده اسید نارنجی ۷ بر روی هر فوتوکاتالیست تحت تابش نور فرابنفش با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود [۷]:

$$\text{بازده تخریب} = \frac{(C-C_0)}{C_0} * 100 \quad (5)$$

نمونه نانوذرات Ag / نانومیله‌های ZnO / نانوالیاف PAN بالاترین فعالیت فوتوکاتالیستی را با ثابت نرخ واکنشی در حدود ۱/۹ برابر بیشتر از نانومیله‌های ZnO / نانوالیاف PAN نشان داد. علاوه بر این، بازده تخریب فوتوکاتالیستی اسید نارنجی ۷ پس از ۲۱۰ دقیقه تابش، برای نانوذرات Ag / نانومیله‌های ZnO / نانوالیاف PAN و نانومیله‌های ZnO / نانوالیاف PAN به ترتیب $1/3 \pm 92\%$ و $0/8 \pm 79/1\%$ به دست آمد. بیشترین مقدار ثابت نرخ واکنش به نمونه نانوذرات Ag / نانومیله‌های ZnO / نانوالیاف PAN $(k = 1/15 \pm 0/04 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1})$ و سپس به نمونه نانومیله‌های ZnO / نانوالیاف PAN $0/03 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $k = 0/6 \pm$ اختصاص داشت. نتایج نشان داد که ویژگی‌های فوتوکاتالیستی لایه‌های نانومیله‌های ZnO / نانوالیاف PAN با تزئین Ag و همچنین اثر هم‌افزایی بین نانوذرات Ag و نانومیله‌های ZnO به‌طور قابل توجهی بهبود یافته است.

۵.۴. فعالیت فوتوکاتالیستی تحت تابش نور طبیعی خورشید

به منظور بررسی کاربرد عملی فوتوکاتالیست‌های تهیه شده، فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی محلول مخلوط متیلن آبی و رودامین بی به نسبت برابر (۱:۱) تحت تابش نور طبیعی خورشید در فضای باز انجام شد.



شکل ۵. الگوی پراش XRD مربوط به نانومیله‌های ZnO / نانوالیاف PAN.

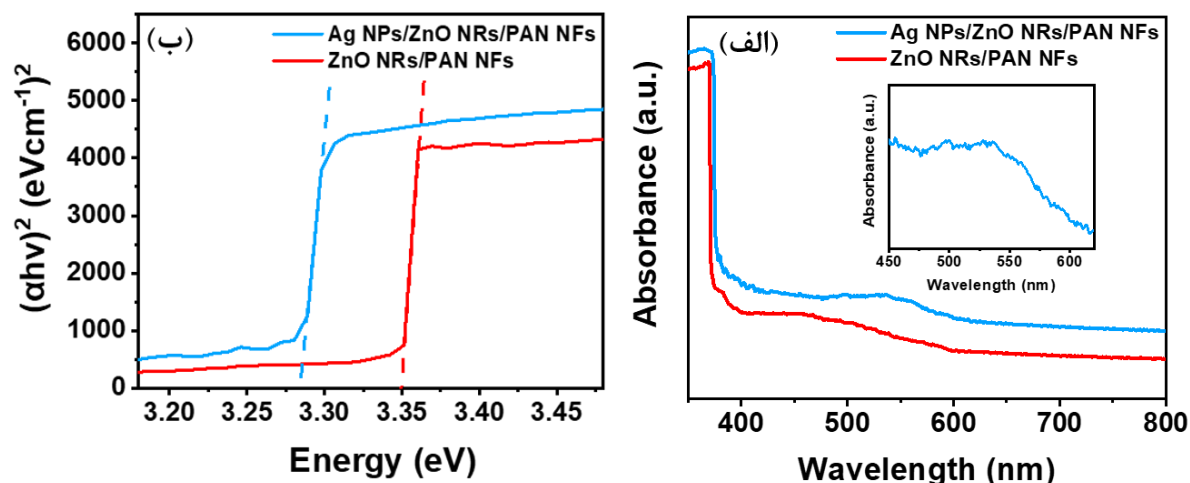
برابر با ۲ منظور شده است. بر اساس تحلیل نتایج به‌دست آمده، انرژی‌های گاف نواری برای دو سامانه نانومیله‌های ZnO / نانوالیاف PAN و نانوذرات Ag / نانومیله‌های ZnO / نانوالیاف PAN به ترتیب حدود ۳/۳۵ eV و ۳/۲۸ eV برآورد شدند [۳۷ و ۳۸].

۴.۴. فعالیت فوتوکاتالیستی تحت تابش نور فرابنفش

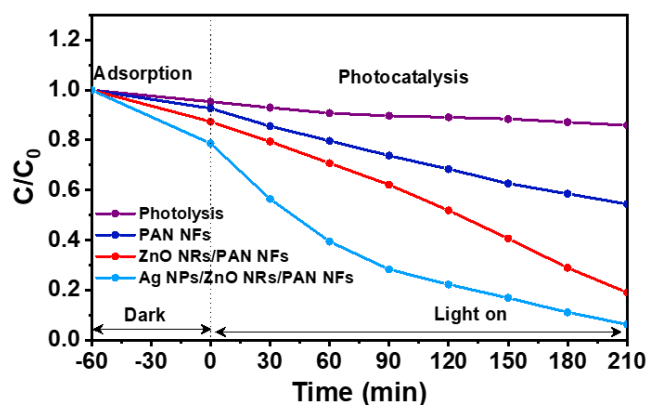
به‌منظور بررسی و مقایسه عملکرد فوتوکاتالیستی تمامی نمونه‌های تهیه‌شده، رنگ اسید نارنجی ۷ و ترکیب رنگ متیلن آبی و رودامین بی به‌عنوان الگوهای برای آلاینده‌های آلی مورد استفاده قرار گرفتند تا فعالیت تخریبی فوتوکاتالیستی آن‌ها ارزیابی شود. مطالعات سینتیکی نشان دادند که واکنش فوتوکاتالیستی از الگوی سینتیک شبه مرتبه اول لنگمویر-هینشلوود پیروی می‌کند. این الگو، در غلظت‌های اولیه پایین آلاینده‌ها (C_0)، به معادله زیر ساده‌سازی می‌شود [۳۹]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} * t \quad (4)$$

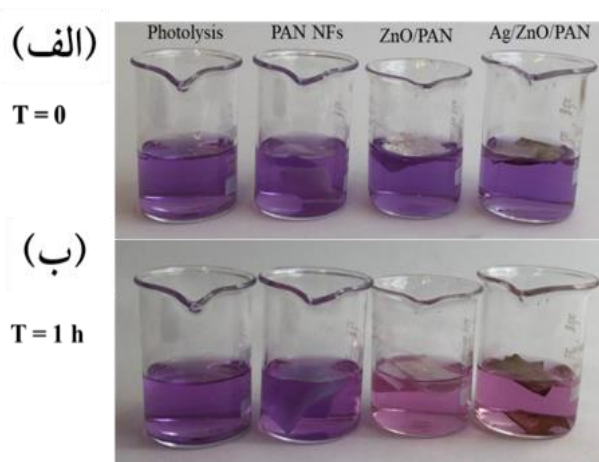
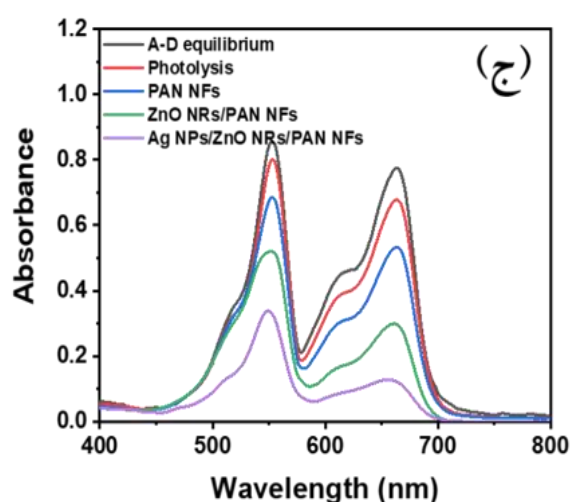
که در آن C_0 و C به ترتیب غلظت آلاینده در زمان اولیه و نهایی t هستند. مقدار k_{app} ثابت سرعت ظاهری شبه مرتبه اول است که بیانگر سرعت واکنش فوتوکاتالیستی است که از طریق شیب نمودار $\ln(C_0/C)$ در مقابل زمان واکنش t تحت تابش نور تعیین شود. شکل ۷، فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها برای تخریب اسید نارنجی ۷ تحت تابش نور فرابنفش را نشان می‌دهد. پیش از هر آزمایش فوتوکاتالیستی، لایه منعطف خودایستا در محلول اسید نارنجی ۷ با غلظت $4/5 \mu\text{M}$ غوطه‌ور شد و به مدت ۶۰



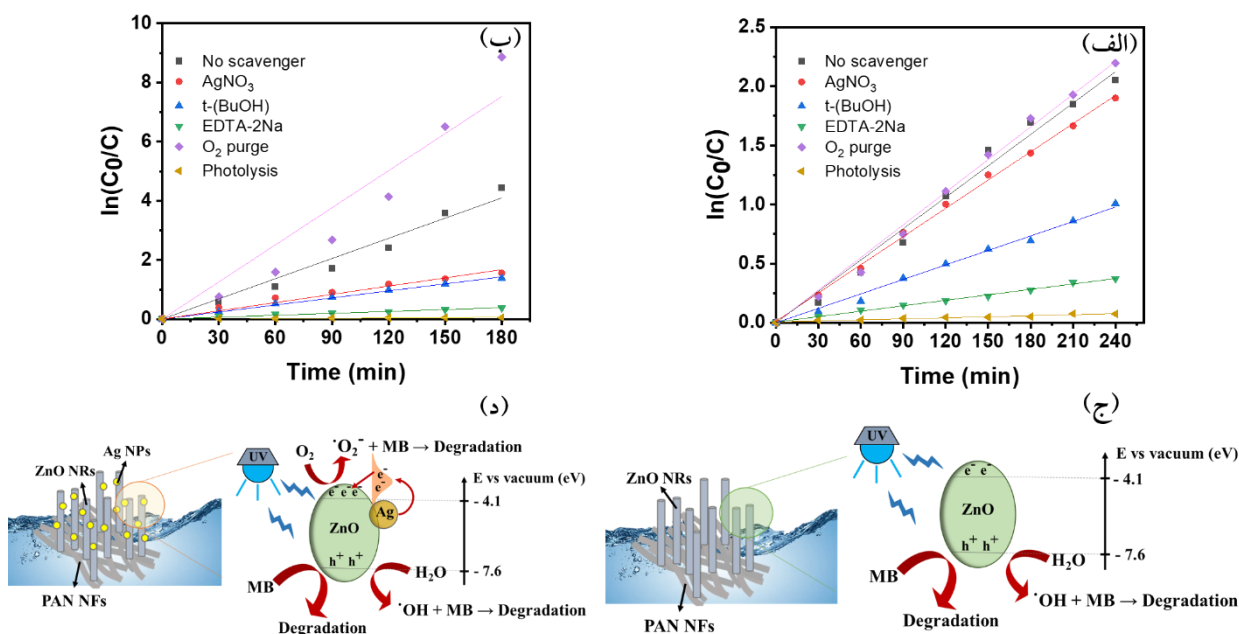
شکل ۶. (الف) طیف‌های جذب فرابنفش-مرئی مربوط به نانوذرات Ag/نانومیله‌های ZnO/نانوالیاف PAN و (ب) نمودار Tauc برای نانومیله‌های ZnO/نانوالیاف PAN و نانوذرات Ag/نانومیله‌های ZnO/نانوالیاف PAN.



شکل ۷. تغییر غلظت (C/C_0) بر حسب زمان برای تخریب فوتوکاتالیستی اسید نارنجی ۷ در طول زمان.



شکل ۸. تصویر محلول مخلوط متیلن آبی و رودامین بی در حضور نمونه‌های مختلف: (الف) پس از برقراری تعادل جذب-واجذب در تاریکی، (ب) پس از ۱ ساعت تابش نور خورشید در فضای باز، و (ج) طیف‌های جذب محلول متیلن آبی (۶۶۴ نانومتر) و رودامین بی (۵۵۳ نانومتر) بر روی نمونه‌های مختلف پس از ۱ ساعت تابش نور طبیعی خورشید.



شکل ۹. نمودارهای $\ln(C_0/C)$ به عنوان تابعی از زمان در حضور به دام اندازهای مختلف برای تخریب MB بر روی (الف) نانومیله های ZnO/نانوالیاف PAN، و (ب) نانوذرات Ag/نانومیله های ZnO/نانوالیاف PAN. سازوکارهای پیشنهادی انتقال بار در تخریب فوتوکاتالیستی MB بر روی (ج) نانومیله های ZnO/نانوالیاف PAN، و (د) نانوذرات Ag/نانومیله های ZnO/نانوالیاف PAN.

بالقوة بالایی برای کاربردهای عملی در سامانه های پیچیده مخلوط رنگ دارند و می توانند برای تخریب فوتوکاتالیستی ترکیبات آلی در صنایع شیمیایی مورد استفاده قرار گیرند.

۵. سازوکار واکنش فوتوکاتالیستی

سازوکارهای تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیلن آبی بر روی فوتوکاتالیست ها، به منظور شناسایی نقش گونه های فعال اکسیژن، با استفاده از روش به دام اندازی و به کارگیری به دام اندازهای مختلف بررسی شدند. در این روش، $t\text{-BuOH}$ با غلظت 10 mM ، نمک دی سدیمی ایتیلن دی آمین تتراسنتیک اسید EDTA-2Na با غلظت 10 mM و نیترا ت نقره AgNO_3 با غلظت 10 mM به ترتیب به عنوان به دام اندازهای $\text{OH}^{\cdot}$ ، حفره (h^+) و الکترون (e^-) به کار گرفته شدند [۱۶]. علاوه بر این، برای تشکیل رادیکال سوپراکسید $\text{O}_2^{\cdot-}$ ، گاز O_2 به محلول رنگ متیلن آبی تزریق شد. همان طور که در شکل ۹. (الف) نشان داده شده است، در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی متیلن آبی با فوتوکاتالیست نانومیله های ZnO/نانوالیاف PAN در حضور به دام اندازهای مختلف، مقدار شیب نمودار $\ln(C_0/C)$ بر حسب زمان در حضور AgNO_3 و در

مشابه با تخریب فوتوکاتالیستی متیلن آبی، بشر حاوی 20 mL از مخلوط متیلن آبی و رودامین بی برای فوتوکاتالیست های مختلف در تاریخ ۱۰ تیر ۱۴۰۰، از ساعت ۱۲:۰۰ تا ۱۳:۰۰ در محوطه دانشگاه صنعتی شریف (تهران) در معرض تابش نور طبیعی خورشید قرار گرفت (شکل های ۸. (الف) و ۸. (ب)).

پس از برقراری تعادل جذب-وا جذب، نانوذرات Ag/نانومیله های ZnO/نانوالیاف PAN به ترتیب $83/5\%$ و $60/4\%$ تخریب فوتوکاتالیستی متیلن آبی و رودامین بی را طی ۶۰ دقیقه نشان داد (شکل ۸. (ج)). همچنین، نمونه نانومیله های ZnO/نانوالیاف PAN به ترتیب $61/3\%$ و $39/2\%$ تخریب فوتوکاتالیستی متیلن آبی و رودامین بی را طی ۶۰ دقیقه نشان داد. در شکل ۸. (ب)، تغییر آشکار رنگ بنفش مخلوط رنگ متیلن آبی و رودامین بی پس از ۶۰ دقیقه تابش نور طبیعی خورشید در فضای باز مشاهده می شود. علاوه بر این، ساختارهای شناور فوتوکاتالیست در تصاویر به وضوح قابل مشاهده هستند. در شکل ۸. (ج)، کاهش طیف های جذب محلول متیلن آبی و رودامین بی بر روی نمونه های مختلف پس از ۱ ساعت تابش نور طبیعی خورشید نشان داده شده است. این نتایج بیانگر آن است که فوتوکاتالیست های تهیه شده فعالیت

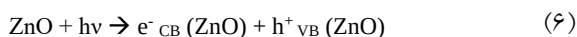
شرایط حباب‌زنی O_2 تغییر قابل ملاحظه‌ای نداشت. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که الکترون‌ها (e^-) نقش تأثیرگذاری در تخریب فوتوکاتالیستی متیلن آبی بر روی نانومیله‌های ZnO /نانوالیاف PAN ایفا نمی‌کنند. با این حال، افزودن $t-BuOH$ به‌عنوان به‌دام‌انداز $\bullet OH$ باعث کاهش مقدار ثابت نرخ واکنش از $1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ به $0.4 \pm 0.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ شد که نشان می‌دهد $\bullet OH$ تأثیر قابل توجهی بر فعالیت فوتوکاتالیستی دارد. همچنین، کاهش مقدار ثابت نرخ واکنش به $1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ در حضور EDTA به‌عنوان به‌دام‌انداز h^+ نشان داد که حفره‌ها (h^+) گونه‌های اکسیدکننده اصلی در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی هستند.

برای درک بهتر سازوکار واکنش و تعیین مسیر فعالیت فوتوکاتالیستی در فوتوکاتالیست نانوذرات Ag/ZnO نانومیله‌های ZnO /نانوالیاف PAN نیز از به‌دام‌اندازهای مختلف استفاده شد. نتایج در شکل ۹ (ب) نشان داده شده است. در حضور $AgNO_3$ ، مقدار ثابت نرخ واکنش برای تخریب فوتوکاتالیستی متیلن آبی از $1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ به $0.8 \pm 0.22 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ کاهش یافت. این امر نشان می‌دهد که الکترون‌ها (e^-) نقش اساسی در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی بر روی نمونه نانوذرات Ag/ZnO نانومیله‌های ZnO /نانوالیاف PAN ایفا می‌کنند. علاوه بر این، نتایج حباب‌زنی O_2 افزایش قابل توجهی در مقدار ثابت نرخ واکنش را نشان دادند. بنابراین، e^- و $\bullet O_2^-$ به‌عنوان گونه‌های اصلی مؤثر در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی مطرح هستند. همچنین با افزودن $t-BuOH$ و EDTA، مقادیر ثابت نرخ واکنش به ترتیب به $1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ و $0.6 \pm 0.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ کاهش یافتند. این نتایج نشان می‌دهند که گونه‌های $\bullet OH$ و h^+ نیز در مسیر واکنش تخریب فوتوکاتالیستی متیلن آبی نقش کلیدی دارند.

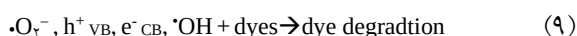
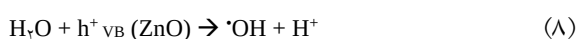
بر اساس بحث‌های بالا می‌توان نتیجه گرفت که $\bullet OH$ و h^+ گونه‌های فعال اصلی در فوتوکاتالیست نانومیله‌های ZnO /نانوالیاف PAN هستند، درحالی‌که، در فوتوکاتالیست نانوذرات Ag/ZnO نانومیله‌های ZnO /نانوالیاف PAN گونه‌های e^- ، $\bullet O_2^-$ ، $\bullet OH$ و h^+ همگی در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی متیلن آبی

تحت تابش نور فرابنفش نقش مؤثری دارند. بنابراین، مطابق با نتایج به‌دست‌آمده، سازوکار پیشنهادی تخریب متیلن آبی به‌ترتیب در شکل‌های ۹ (ج) و ۹ (د) برای نانومیله‌های ZnO /نانوالیاف PAN و نانوذرات Ag/ZnO نانومیله‌های ZnO /نانوالیاف PAN نشان داده شده است. مقادیر ثابت نرخ واکنش در تخریب فوتوکاتالیستی توسط نانومیله‌های ZnO /نانوالیاف PAN نشان دادند که $\bullet OH$ و h^+ گونه‌های اصلی برای فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی هستند. بنابراین، حفره‌های نوری تولیدشده در نوار ظرفیت ZnO می‌توانند مستقیماً در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی مشارکت داشته باشند. علاوه بر این، واکنش بین آب و حفره‌ها منجر به تشکیل $\bullet OH$ می‌شود که به تخریب فوتوکاتالیستی متیلن آبی کمک می‌کند. در فوتوکاتالیست نانوذرات Ag/ZnO نانومیله‌های ZnO /نانوالیاف PAN، علاوه بر $\bullet OH$ و h^+ ، مشخص شد که گونه‌های e^- و $\bullet O_2^-$ ، نیز نقش تعیین‌کننده‌ای در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی دارند. بنابراین، تحت تابش نور فرابنفش، برانگیختگی تشدید پلاسمون سطحی موضعی در ذرات فلزی Ag منجر به تولید الکترون‌های داغ می‌شود که به نوار رسانش ZnO منتقل می‌شوند که این امر توسط نتایج DRS نیز تأیید شد. در نتیجه، افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات Ag/ZnO نانومیله‌های ZnO /نانوالیاف PAN ناشی از اثر هم‌افزایی بین نانوذرات Ag و نانومیله‌های ZnO به‌دلیل تزریق الکترون‌های پلاسמוنی داغ از نانوذرات Ag به نوار رسانش ZnO است.

همچنین سازوکار احتمالی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی به صورت زیر پیشنهاد می‌شود:



همچنین الکترون از نانوذرات Ag به نوار رسانش ZnO منتقل می‌شود



۶. نتیجه گیری

خاصیت خودایستایی این نمونه‌ها نیاز به جداسازی فوتوکاتالیست از آب تصفیه شده از طریق روش‌های زمان‌بر و پرهزینه‌ای مانند ته‌نشینی، پالایش و سانتریفیوژ را برطرف می‌سازد. این ویژگی‌ها، فوتوکاتالیست‌های معرفی شده را به گزینه‌های امیدبخشی برای کاربردهای عملی در حوزه پاک‌سازی محیط‌زیست، حسگرهای انعطاف‌پذیر پیزو و تریوالکتریک، و لایه‌های خودتمیزشونده تبدیل می‌کنند. همچنین نتایج تخریب فوتوکاتالیستی در شرایط ترکیب آلاینده‌های رنگی و تابش نور خورشید طبیعی بیانگر آن است که فوتوکاتالیست‌های تهیه شده فعالیت بالقوه بالایی برای کاربردهای عملی در سامانه‌های پیچیده مخلوط رنگ دارند و می‌توانند برای تخریب فوتوکاتالیستی ترکیبات آلی در صنایع شیمیایی مورد استفاده قرار گیرند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه صنعتی شریف و بنیاد ملی علم ایران (کرسی پژوهشی به شماره ۴۰۳۱۴۴۲ و گرنت سرآمدان به شماره ۴۰۲۵۸۲۳) تشکر و قدردانی می‌نمایند.

لایه منعطف نانوذرات Ag/ نانومیله‌های ZnO/ نانوالیاف PAN با استفاده از روش‌های الکتروریسی، رسوب‌دهی شیمیایی حمامی (CBD) و رسوب‌دهی در تاریکی تهیه شد و برای تخریب فوتوکاتالیستی رنگ اسید نارنجی ۷ و ترکیب رنگ‌های متیلن آبی و رودامین بی، به‌عنوان آلاینده‌های نوظهور آب، تحت تابش نور فرابنفش و نور طبیعی خورشید به‌کار گرفته شدند. بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی ناشی از اثر هم‌افزایی بین نانوذرات Ag و نانومیله‌های ZnO و همچنین تزریق الکترون‌های داغ پلاسما سونی از نانوذرات Ag به نوار رسانش نانومیله‌های ZnO در ساختار نانوذرات Ag/ نانومیله‌های ZnO/ نانوالیاف PAN بود. در شرایط تابش نور فرابنفش، نمونه نانوذرات Ag / نانومیله‌های ZnO / نانومیله‌های ZnO / نانوالیاف PAN ثابت نرخ واکنش حدود ۱/۷ برابر بزرگ‌تر از نانومیله‌های ZnO/ نانوالیاف PAN برای تخریب فوتوکاتالیستی اسید نارنجی ۷ نشان داد. به‌علاوه، استفاده از لایه نانوذرات Ag/ نانومیله‌های ZnO/ نانوالیاف PAN به ترتیب موجب ۸۳/۵٪ و ۶۰/۴٪ تخریب فوتوکاتالیستی متیلن آبی و رودامین بی طی ۶۰ دقیقه تابش نور طبیعی خورشید شد.

مراجع

1. X Wang et al. *ES&T* **58** (2024) 19095.
2. Y Kim and B Bae, *Water Research* **41** (2007) 2256.
3. J Yang et al. *npj Clean Water* **5** (2022) 5.
4. K T Chung *J Environ Sci Health C Environ Carcinog Ecotoxicol Rev.* **34** (2016) 233.
5. Q Yi et al. *Res. Chem. Intermed.* **49** (2023) 655.
6. Z Zheng et al. *Chin J Catal* **54** (2023) 88.
7. N Goodarzi et al. *Catalysts* **13** (2023) 1102.
8. A Enesca J. *Photochem. Photobiol. A* **466** (2025) 116387.
9. D Xu et al. *Res. Chem. Intermed.* **50** (2024). 4597.
10. M Samadi et al. *Thin Solid Films* **605** (2016) 2.
11. M Samadi et al. *Res. Chem. Intermed.* **45** (2019) 2197.
12. J Ma et al. *Nano Energy* **62** (2019) 376.
13. F Sun et al. *J. Catal.* **440** (2024) 115813.
14. F Jandaghian et al. *J. Hazard. Mater. Adv.* **9** (2023) 100240.
15. C Tan et al. *Res. Chem. Intermed.* **47** (2021) 29.
16. S Mandal and R Ananthakrishnan *Inorg. Chem.* **59** (2020) 7681.
17. F Sun et al. *J. Colloid Interface Sci.* **628** (2022) 614.
18. S Sun et al. *J. Environ. Chem. Eng.* **12** (2024) 113636.

19. X Jin et al. *Polym. Deg. Stabil.* **186** (2021) 109536.
20. C Huang et al. *Polymers* **14** (2022) 3266.
21. B Borban et al. *J. Hazard. Mater. Adv.* **12** (2023) 100373.
22. J Zhu et al. *Prog. Mater. Sci.* **146** (2024) 101329.
23. F Aziz et al. *J. Environ. Chem. Eng.* **12** (2024) 112976.
24. F Cheng et al. *Adv. Func. Mater.* **35** (2025) 2406950.
25. Y Cho et al. *Adv. Mater.* **37** (2025) 2500162.
26. M Samadi and A Moshfegh, *ACS Omega* **7** (2022) 45867.
27. X Wang and J Feng, *Mater. Lett.* **400** (2025) 139100.
28. S Swain and B Sundaray, *J Energy Storage* **134** (2025) 118061.
29. M Răpă et al. *Int. J. Mol. Sci.* **26** (2025) 9055.
30. P Ramakrishnan et al. *Int. J. Biol. Macromol.* **296** (2025) 139663.
31. B Li et al. *Colloid Interface Sci.* **45** (2021) 100543.
32. M Kardeş and K Öztürk *Res. Chem. Intermed.* **50** (2024) 353.
33. T Sharma and M Garg, *Opt. Mater.* **132** (2022) 112794.
34. D Sao et al. *Results Surf. and Interf.* **19** (2025) 100485.
35. A Samriti et al. *Next Mater.* **8** (2025) 100733.
36. L Buengkitcharoen et al. *Sci. Rep.* **13** (2023) 12173.
37. I Sanusi and C Almquist, *Catalysts* **13** (2023) 120338.
38. A Dumbrava et al. *Chalcogenide Lett.* **13** (2016) 105.
39. N Goodarzi et al. *Iran. J. Phys. Res.* **25** (2025) 171.