

## **Synthesis of Nano-Structured SnO<sub>2</sub> photocatalyst via Solvothermal Method and its Performance Evaluation for Degradation of Methyl Orange under Solar-light in Comparison with ZnO**

**Parisa Sadeghpour<sup>1</sup> ; Mohammad Haghighi<sup>2,3\*</sup>; Maryam Shabani<sup>3,4</sup>**

1. Assistant Professor of Chemical Engineering, Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Urmia University, Urmia, Iran
- \*2. Professor of Chemical Engineering, Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Sahand new town, Tabriz, Iran
- \*3. Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Sahand University of Technology, Sahand new town, Tabriz, Iran
4. PostDoc Researcher, Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Sahand new town, Tabriz, Iran

\*Email Address: [haghighi@sut.ac.ir](mailto:haghighi@sut.ac.ir)

### **Article Info**

#### **Article Type:**

Research Paper

#### **Article History:**

Received Date:

**2024/12/05**

Revised Date:

**2024/12/22**

Accepted Date:

**2025/01/16**

Published Date:

**2025/07/30**

#### **Keywords:**

Nanostructured SnO<sub>2</sub>,  
Zinc Oxide,  
Methyl Orange,  
Solar Light,  
Water Treatment.

### **ABSTRACT**

In this research, the nano-structured SnO<sub>2</sub> photocatalyst was successfully synthesized using the solvothermal method. Moreover, its photocatalytic activity for the degradation of methyl orange under simulated solar light irradiation was investigated and compared with ZnO photocatalytic activity prepared via a simple precipitation route. To determine the physical, chemical and optical characteristics of prepared photocatalysts, XRD, FESEM, EDX-dot mapping, BET-BJH, DRS and FTIR were used. The BET-BJH analysis demonstrated that the synthesized nanophotocatalysts have mesopores structures. According to the DRS analysis, the ability of the light absorption in the visible and violet regions by synthesized nanophotocatalysts was proved. Also, the results revealed that SnO<sub>2</sub> owing to its proper optical and structural properties had the highest efficiency (91.6%) and reaction rate ( $k=0.037 \text{ min}^{-1}$ ) on the photo-degradation of methyl orange from water. The enhanced photocatalytic performance of SnO<sub>2</sub> was ascribed to the suitable light absorption capability and effective production of charge carriers. Furthermore, the reaction mechanisms were suggested for the photo-degradation of methyl orange over ZnO and SnO<sub>2</sub> photocatalysts.

### **Cite this article:**

Parisa Sadeghpour, Mohammad Haghighi, Maryam Shabani (2025). Synthesis of Nano-Structured SnO<sub>2</sub> photocatalyst via Solvothermal Method and its Performance Evaluation for Degradation of Methyl Orange under Solar-light in Comparison with ZnO, Journal of Environmental Sciences, 10(2) , Pages 10225 -10244.

## EXTENDED ABSTRACT

### Introduction

One of the major environmental challenges is water pollution. Dyes are considered one of the most important and abundant pollutants of water resources. Organic dyes such as acid orange 7, methylene blue, methyl orange, and so on are the materials that can enter water sources through industrial pollutants. Advanced oxidation processes (AOPs) hold great promise in removing organic contaminants. Among the AOP processes, photocatalytic oxidation has been demonstrated as an efficient technology for the degrading organic dyes. In the photocatalytic purification method, electron-hole pairs are generated by light photons which also lead to strong oxidants such as hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}$ ) and holes. During the past forty years, various photocatalysts have been used in water treatment.  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  are widely used for environmental applications due to their advantages such as nontoxicity, cheapness, and physical and chemical stability. On the other hand, the  $\text{SnO}_2$  semiconductor with the unique band gap and properly layered structure can degrade organic pollutants from waste water under sunlight irradiation. Therefore, according to the existing research gap in the field of photocatalytic performance of  $\text{SnO}_2$ , the nanostructured  $\text{SnO}_2$  photocatalyst was synthesized by the solvothermal method, and its photocatalytic performance was compared with the synthesized  $\text{ZnO}$  for the degradation of methyl orange pollutant.

### Materials and methods

Firstly,  $\text{ZnO}$  was prepared by using the precipitation method. In a typical procedure, a weighted amount of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  was dissolved in deionized water under stirring. Afterward, 1 M sodium hydroxide was dropped into the prepared solution to adjust the pH value to 10. After mixing the solution for 2 hours at room temperature, the suspension was filtered and washed with distilled water and dried at  $110^\circ\text{C}$  for 12 h. Moreover, the  $\text{SnO}_2$  photocatalyst was synthesized via the solvothermal method. A desired value of  $\text{SnF}_2$  was dissolved in the solution of deionized water and ethanol. In a second step for obtaining the form of  $\text{SnO}_2$ , hydrochloric acid was poured dropwise into the prepared solution until the pH reached 1 under mixing conditions for 30 min. Then, the solution was heated at  $180^\circ\text{C}$  for 6 h in a stainless-steel autoclave. After cooling to ambient temperature, the resulting product was washed with distilled water and dried at  $110^\circ\text{C}$  for 12 h.

### Results and discussion

The results from the XRD and FESEM analyses demonstrated the production of highly crystallized  $\text{ZnO}$  nanopowder with more agglomerated particles in comparison with  $\text{SnO}_2$ . Moreover, the surface of the  $\text{SnO}_2$  nanophotocatalyst had a uniform distribution of particles. EDX dot-mapping illustrated the uniform distribution of all elements for  $\text{SnO}_2$  which could be effective for photocatalytic activity. The  $\text{SnO}_2$  nanophotocatalyst also had a higher surface area in comparison with  $\text{ZnO}$ , resulting in efficient photocatalytic performance due to providing more active sites for degradation. The band gap values of  $\text{ZnO}$  and  $\text{SnO}_2$  were found to be 3.14 and 2.85 eV, respectively. The obtained observations of the FTIR spectrum were in agreement with the results of XRD analysis and confirmed the formation of crystalline structures of  $\text{ZnO}$  and  $\text{SnO}_2$  nanophotocatalysts. The photocatalytic activity of samples was evaluated for degradation of 10 mg/L MO under simulated solar light irradiation. The degradation efficiency showed that the high photocatalytic degradation of MO was achieved by  $\text{SnO}_2$  after 90 min. This observation can be attributed to the superior structural and optical properties of  $\text{SnO}_2$ .

### Conclusion

One of the main challenges of photocatalytic performance is to achieve a photocatalyst with high activity and suitable properties under sunlight irradiation. For this purpose, the nanophotocatalysts of  $\text{ZnO}$  and  $\text{SnO}_2$  were successfully synthesized and their photocatalytic performance for the removal of MO was evaluated under simulated sunlight irradiation. The results of XRD, FESEM, EDX dot-mapping and BET-BJH showed that using the solvothermal method for  $\text{SnO}_2$  synthesis led to a high specific surface area, uniform distribution of elements and particles and low surface roughness. Also, DRS analysis indicated an increment in the range of light absorption for  $\text{SnO}_2$ . The nanophotocatalysts of  $\text{SnO}_2$  represented higher photocatalytic efficiency (91.6%) after 75 min. The existence of suitable photocatalytic properties for  $\text{SnO}_2$  semiconductor including narrow band gap, improved positions of conduction and valence bands, low recombination rate of charge carriers and the accessibility of active sites caused the superior photocatalytic performance for this sample.



## سنتز فتوکاتالیست $\text{SnO}_2$ نانوساختار به روش سالوترمال و ارزیابی عملکرد آن در مقایسه با $\text{ZnO}$ جهت تخریب آلاینده متیل اورانژ تحت تابش نور خورشید

پریسا صادقپور<sup>۱</sup>، محمد حقیقی<sup>۲\*</sup>، مریم شعبانی<sup>۳</sup>

۱- استادیار مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

۳- مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

۴- محقق پسادکتری، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

\* ایمیل نویسنده مسئول: haghghi@sut.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
<p><b>نوع مقاله:</b> مقاله علمی پژوهشی</p> <p><b>تاریخ دریافت:</b> ۱۴۰۳/۰۹/۱۵</p> <p><b>تاریخ بازنگری:</b> ۱۴۰۳/۱۰/۰۲</p> <p><b>تاریخ پذیرش:</b> ۱۴۰۳/۱۰/۲۷</p> <p><b>تاریخ انتشار:</b> ۱۴۰۴/۰۵/۰۸</p> <p><b>کلید واژه ها:</b> <math>\text{SnO}_2</math> نانوساختار، اکسید روی، متیل اورانژ، نور خورشید، تصفیه آب.</p>	<p>در این پژوهش، فتوکاتالیست نانوساختار <math>\text{SnO}_2</math> بطور موفقیت آمیزی با استفاده از روش سالوترمال سنتز گردید. بعلاوه، عملکرد فتوکاتالیستی <math>\text{SnO}_2</math> سنتز شده در جهت تخریب آلاینده متیل اورانژ تحت تابش نور شبیه سازی شده به نور خورشید مورد ارزیابی قرار گرفته و با فعالیت فتوکاتالیستی <math>\text{ZnO}</math> سنتز شده به روش مرسوم رسوبی مقایسه شد. برای تعیین خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و نوری فتوکاتالیست‌های سنتزی از آنالیزهای XRD، FESEM، EDX-dot mapping، BET-DRS، BJH و FTIR استفاده شد. آنالیز BET-BJH نشان داد که نانوفتوکاتالیست‌های سنتزی از ساختارهای مزوحفره برخوردارند. با توجه به آنالیز DRS، توانایی جذب نور در ناحیه مرئی و فرابنفش، تو سط نانوفتوکاتالیست‌های سنتز شده تأیید شد. همچنین، نتایج بدست آمده نشان داد که فتوکاتالیست <math>\text{SnO}_2</math> به جهت داشتن خصوصیات مطلوب نوری و ساختاری بیشترین بازده (۹۱/۶٪) و سریعترین سرعت واکنش (<math>k=۰/۰۳۷ \text{ min}^{-1}</math>) را در حذف آلاینده‌ی رنگی متیل اورانژ از آب دارا می‌باشد. بهبود عملکرد فتوکاتالیستی <math>\text{SnO}_2</math> تو سط قابلیت جذب نور در محدوده مناسب و تولید موثر حامل‌های بار توجیه‌پذیر می‌باشد. از سوی دیگر، مکانیسم‌های واکنش نیز جهت تخریب فتوکاتالیستی متیل اورانژ با استفاده از فتوکاتالیست‌های <math>\text{ZnO}</math> و <math>\text{SnO}_2</math> نانوساختار پیشنهاد شدند.</p>

امروزه چالش‌های زیست محیطی به یکی از مهم‌ترین چالش‌های زندگی بشر تبدیل شده است که از جمله این موارد می‌توان به مسئله بحران آب اشاره داشت. به طوریکه با افزایش جمعیت جهان و نیز رشد و توسعه علوم و فناوری، تقاضا برای مصارف آب به طور چشمگیری افزایش یافته است. از سوی دیگر توسعه صنایع منجر به ورود انواع آلاینده‌های آلی و نوظهور از قبیل داروها، محصولات مراقبت شخصی، حشره کش‌ها و رنگ‌ها به منابع آبی شده است که خود تهدید جدی برای ادامه حیات در کره خاکی، سلامت جامعه بشری و سایر موجودات زنده تلقی می‌شود. در میان آلاینده‌های موجود، رنگ‌ها به عنوان یکی از مهم‌ترین و فراوان‌ترین آلاینده‌های منابع آبی به حساب می‌آیند که بر اساس ساختار عمومی‌شان به سه گروه کاتیونی، آنیونی و غیر یونی تقسیم بندی می‌شوند. رنگ‌هایی مانند اسید اورانژ ۷، متیلن بلو، متیل اورانژ، مالا شیت سبز و غیره از جمله رنگ‌هایی هستند که می‌توانند توسط آلاینده‌های صنعتی وارد منابع آبی شوند. در حال حاضر با توجه به چالش‌های زیست محیطی به وجود آمده، یافتن راهکارهای مناسب و کاربردی جهت بازیابی منابع آب به یکی از ضروری‌ترین دغدغه‌های محققین و طرفداران محیط زیست تبدیل شده است. تکنیک‌های مختلفی جهت حذف و تخریب آلاینده‌های آلی به کارگرفته می‌شود که در حال حاضر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به عنوان یکی از روش‌های پیشرو جهت تخریب آلاینده‌های مقاوم شناخته شده است. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در اصطلاح به فرآیندهایی اطلاق می‌شود که قابلیت تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ( $OH^{\bullet}$ ) را داشته باشند. اما طی این فرآیندها، با توجه به نوع فرآیند به کار رفته، علاوه بر رادیکال‌های هیدروکسیل، گونه‌های فعال دیگری همانند رادیکال سوپراکسید ( $O_2^{\bullet-}$ ) و جفت‌های الکترون-حفره، نیز می‌تواند تولید شود که توانایی تخریب آلاینده را دارند. در بین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند فتوکاتالیستی هتروژنی که در آن مواد نیمه رسانا جهت حذف آلاینده‌ها استفاده می‌شود، در مقایسه با سایر فرآیندهای معمول، همانند ازنا سیون، فوتو-فتون و ازنا سیون کاتالیستی، به دلیل تولید گونه‌های فعال مؤثر، کم هزینه بودن، ساده بودن فرآیند، افزایش میزان معدنی شدن آلاینده‌ها، حذف و یا کاهش میزان واسطه‌ها و محصولات جانبی سمی و سازگاری با محیط زیست توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در روش تصفیه فتوکاتالیستی از فوتون‌های نور برای تشکیل الکترون و حفره و در پی آن تولید اکسندادهای قوی همچون رادیکال‌های هیدروکسیل و حفرات استفاده می‌شود. به عبارت بهتر، در صورتیکه انرژی فوتون‌های نور تابیده شده، معادل یا بیشتر از انرژی پتانسیل گاف انرژی فتوکاتالیست باشد، انرژی الکترون‌های موجود در ترازهای لایه‌ی ظرفیت افزایش یافته و به ترازهای نوار رسانش که در سطح بالاتری از انرژی قرار دارد، منتقل می‌شوند؛ این امر موجب پیدایش حفره‌های مثبت در نوار ظرفیت می‌شود. هر یک از این مراکز ایجاد شده می‌تواند آغازگر یک دسته واکنش‌های زنجیری در سطح فتوکاتالیست گردد. بنابراین می‌توان اظهار داشت که واکنش‌های فتوکاتالیستی بر مبنای جذب نور، ایجاد جفت‌های الکترون-حفره و مصرف آن‌ها در واکنش‌های اکسایش-کاهش، استوار است. طی چهل سال گذشته، فتوکاتالیست‌های گوناگونی جهت استفاده در فرآیندهای فتوکاتالیستی مختلف، همانند شکافت آب، کاهش NO، تولید سوخت‌های پاک با کاهش CO<sub>2</sub> و تخریب آلاینده‌های آلی به کار گرفته شده است. از بین این مواد TiO<sub>2</sub> و ZnO، به دلیل داشتن پایداری نوری و شیمیایی بالا، غیر سمی و ارزان بودن بسیار مورد توجه بوده‌اند. اما استفاده از این فتوکاتالیست‌ها علیرغم خواص مطلوب، بدلیل جذب ضعیف نور مرئی و داشتن گاف انرژی پهن و بازترکیب شدن سریع جفت‌های الکترون-حفره محدود شده است. به عنوان مثال، در سال ۲۰۱۰، الکماری و همکارانش فتوکاتالیست ZnO را به روش هم‌رسوبی سنتز کرده و جهت تخریب آلاینده سیپروفلوکسازین تحت تابش نور یووی به کار گرفتند. بعد از گذشت ۶۰ دقیقه از شروع فرآیند، بالاترین میزان حذف این دارو توسط فتوکاتالیست سنتز شده ZnO مقدار ۵۰٪ گزارش گردید. از سوی دیگر، نیمه رسانای SnO<sub>2</sub> با داشتن گاف انرژی مناسب و موقعیت‌های مناسب لایه‌های ظرفیت و هدایت، قابلیت حذف آلاینده‌های موجود در منابع آبی را تحت تابش امواج نور خورشید دارا می‌باشد. عملکرد فتوکاتالیستی SnO<sub>2</sub> به جهت فعالیت نوری مؤثر، غیرسمی بودن، پایداری نوری بالا، گاف انرژی مطلوب، تولید راحت، قیمت مناسب و سازگاری با محیط زیست قابل توجه می‌باشد. بنابراین با توجه به خلأ تحقیقاتی موجود در زمینه عملکرد فتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> در مقایسه با سایر فتوکاتالیست‌های بررسی شده در مراجع، در این پژوهش فتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> نانو ساختار به روش سالوترمال سنتز شده و عملکرد فتوکاتالیستی آن جهت تخریب آلاینده متیل اورانژ با فتوکاتالیست ZnO سنتز شده مقایسه گردید. شایان ذکر است پس از سنتز کاتالیست‌های SnO<sub>2</sub> (به روش سالوترمال) و ZnO (به روش رسوبی)، جهت بررسی خصوصیات این کاتالیست‌ها، خواص آن‌ها توسط آنالیزهای شناسایی، مورفولوژی و نوری ارزیابی گردید.

<sup>1</sup> Advanced Oxidation Processes

<sup>2</sup> El-Kemary

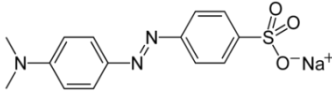
<sup>3</sup> Ciprofloxacin

## ۲- مواد و روشها

## • مواد اولیه مورد استفاده

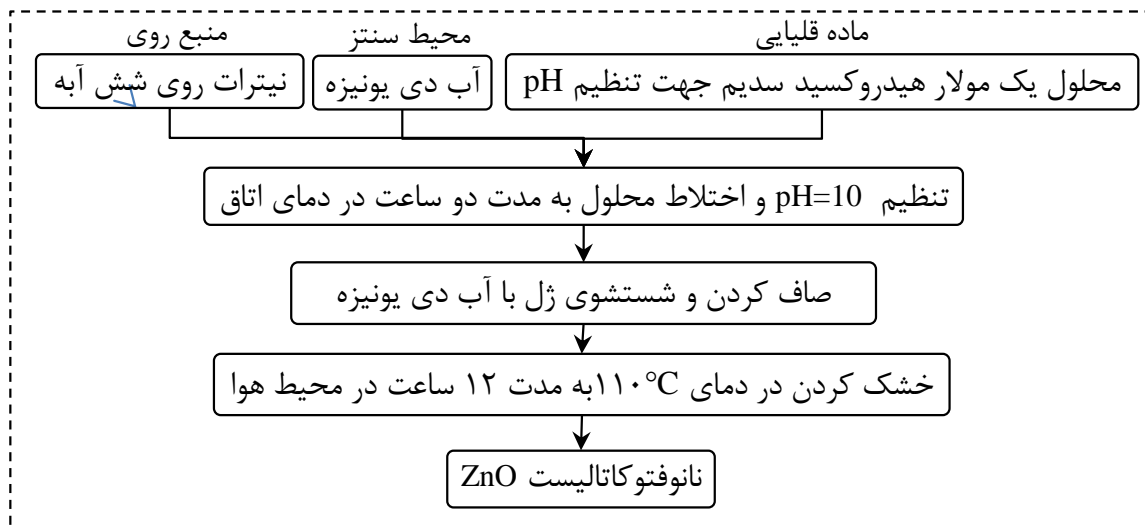
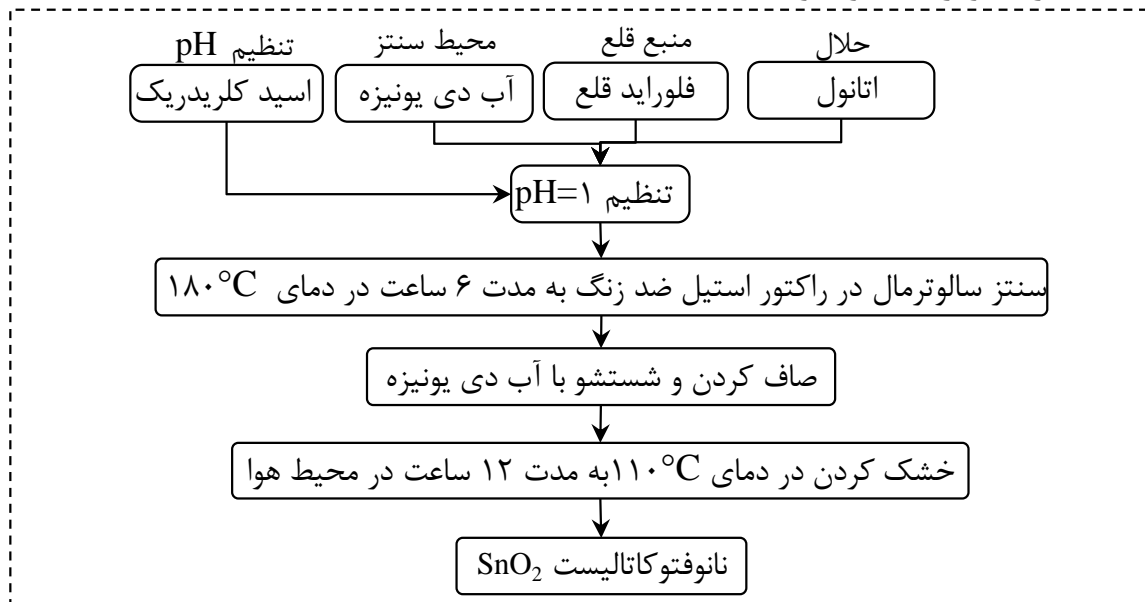
جهت سنتز نانوفتوکاتالیست ZnO به روش رسوبی، نیترات روی شش آبه (۹۸٪، مرک) به عنوان منبع روی و سدیم هیدروکسید (۹۹٪، مرک) جهت تهیه محلول قلیایی و تنظیم pH مورد استفاده قرار گرفت. به منظور سنتز نانوفتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> به روش سالوترمال، فلورید قلع به عنوان منبع قلع (۹۹٪، مرک)، اتانول به عنوان حلال (۹۸٪، مرک) و اسید کلریدریک (۹۸٪، مرک) جهت تنظیم pH استفاده شدند. همچنین آب دی یونیزه به عنوان محیط سنتز در تهیه هر دو فتوکاتالیست ZnO و SnO<sub>2</sub> به کار گرفته شد. آلایندگی رنگی متیل اورانژ به عنوان آلایندگی شاخص و مقاوم برای این مطالعه انتخاب گردید. مشخصات این رنگ و ساختار شیمیایی آن در جدول ۱ ارائه شده است. این آلایندگی از شرکت الوان تهران خریداری شده و بدون هیچ گونه تغییر و خالص سازی استفاده شد. این رنگ در آب کاملاً حل شده و به جهت دارا بودن پیوند سولفانات در دسته رنگ‌های آنیونی قرار می‌گیرد. متیل اورانژ در محدوده نور مرئی در طول موج ۴۶۵ nm دارای پیک ماکزیمم جذب می‌باشد. همچنین، این آلایندگی با اسیدها و بازها و نیز تابش نور امواج الکترومغناطیسی در ناحیه نور فرابنفش واکنش نمی‌دهد.

جدول ۱. خصوصیات فیزیکی - شیمیایی آلایندگی رنگی متیل اورانژ

آلایندگی رنگی	فرمول شیمیایی	ساختار شیمیایی	وزن مولکولی (g/mol)	طول موج ماکزیمم (λ <sub>max</sub> :nm)
متیل اورانژ	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S		۳۲۷٫۳	۴۶۵

• روش سنتز فتوکاتالیست های ZnO و SnO<sub>2</sub> نانوساختار

شکل ۱ قسمت (الف) مراحل سنتز رسوبی نانوفتوکاتالیست ZnO را نشان می‌دهد. جهت سنتز اکسید روی به روش رسوبی، ابتدا مقدار مشخصی از نیترات روی در آب دی یونیزه حل شده و به مدت مشخصی هم زده شد. سپس به منظور رسوب ذرات ZnO، محلول راسب سدیم هیدروکسید یک مولار به صورت قطره قطره و پیوسته به محلول نیترات روی اضافه شد. افزودن محلول راسب در حین اختلاط صورت گرفت و تا زمانی که pH محلول به ۱۰ برسد ادامه یافت. بعد از همزدن به مدت دو ساعت در دمای اتاق، رسوب حاصل شده فیلتر گردید و با آب دی یونیزه شستشو داده شد. در نهایت، در آون در دمای ۱۱۰ °C به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند. شکل ۱ قسمت (ب) نیز مراحل سنتز سالوترمال نانوفتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، ابتدا مقدار معینی از فلورید قلع در آب دی یونیزه و حلال اتانول حل شده و به مدت نیم ساعت اختلاط صورت گرفت. سپس، جهت دست یافتن به ساختار اکسید قلع بصورت SnO<sub>2</sub>، pH محلول با اسید کلریدریک تنظیم گردید (pH=۱). محلول بدست آمده پس از اختلاط به مدت نیم ساعت، به اتوکلاو غیرقابل نفوذ با حجم ۱۵۰ cc متشکل از یک راکتور از جنس فولاد ضد زنگ با محفظه داخلی از جنس تفلون PTFE منتقل شد. در ادامه، اتوکلاو در داخل آون با دمای ۱۸۰ °C به مدت ۶ ساعت قرار گرفت. سپس، اتوکلاو از آون خارج شده و پس از سرد شدن تدریجی تا دمای اتاق، رسوب بدست آمده با آب دی یونیزه شسته شد و برای خشک شدن به آون در دمای ۱۱۰ °C درجه منتقل گردید. پس از ۱۲ ساعت خشک شدن در محیط هوا، نانوفتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> بدست آمد.

**(الف) سنتز رسوبی نانوفتوکاتالیست ZnO****(ب) سنتز سالوترمال نانو فتوکاتالیست SnO<sub>2</sub>**

شکل ۱. نمودار جریان سنتز (الف) نانوفتوکاتالیست ZnO به روش رسوبی و (ب) نانوفتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> به روش سالوترمال

• روشهای تعیین خصوصیات نانوفتوکاتالیست های ZnO و SnO<sub>2</sub>

در این مرحله، خصوصیات فتوکاتالیست های سنتز شده توسط آنالیزهای XRD، FESEM، EDX dot mapping، BET-UV-vis DRS و FTIR مورد بررسی قرار گرفتند. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) به وسیله دستگاه D-5000 (Germany, Siemens)، خواص بلوری و ساختار کریستالی فتوکاتالیست های سنتز شده را تعیین کرد. همچنین به منظور مطالعه مورفولوژی سطح و ساختار بلوری ذرات، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) با استفاده از دستگاه Mira 3 (Czech Republic, TESCAN) انجام شد. آنالیز EDX dot mapping جهت تعیین عناصر موجود و پراکندگی آن ها در ساختار فتوکاتالیست ها مورد استفاده قرار گرفت. از آنالیز BET-BJH (Chembet-3000 (USA, QuantaChrome)) برای یافتن سطح ویژه و توزیع اندازه حفرات فتوکاتالیست های سنتز شده استفاده شد. جهت توصیف خواص نوری فتوکاتالیست های سنتز شده و نیز تعیین گاف انرژی آن ها، از آنالیز طیف سنجی UV-Vis انعکاسی (DRS) استفاده شد. در این پژوهش از دستگاه اسپکتروفوتومتر انعکاسی (Shimadzu, Japan) Scinco S4100 تحت شرایط دمای محیط و در محدوده طول موج ۶۵۰-۲۰۰ جهت آنالیز DRS استفاده شده است. در نهایت، گروه های عاملی فتوکاتالیست های سنتزی نیز با استفاده از روش تحلیلی بسط فوریه (FTIR) شناسایی شدند.

## • روش ارزیابی عملکرد نانوفتوکاتالیست های ZnO و SnO<sub>2</sub>

جهت ارزیابی عملکرد فتوکاتالیست های ZnO و SnO<sub>2</sub> سنتز شده، از سیستمی متشکل از قسمت های منبع تابش، فتوراکتور ناپیوسته، حمام آب و یخ و همزن مغناطیسی استفاده گردید. منبع تابش لامپ هالوژن ۴۰۰ وات ساخت شرکت اسرام آلمان بوده که جهت شبیه سازی تابش نورخورشید در فتوراکتور ناپیوسته که نمونه های کاتالیستی به صورت دوغابی در آن پخش شده اند بکار گرفته شد. طی انجام آزمایش، فاصله لامپ از سطح فتوراکتور حدود ۵ cm بود که توسط یک پایه تنظیم کننده، ثابت شده بود. علاوه بر این جهت خنک سازی سیستم فتوراکتور از حمام آب و یخ استفاده گردید تا دمای فتوراکتور در دمای محیط ثابت نگه داشته شود. به منظور بهبود عملکرد فتوکاتالیست و بهینه سازی انتقال جرم در فرآیند تصفیه، همزن مغناطیسی زیر محفظه ی آزمایش جهت هم زدن مخلوط کاتالیست و محلول آبی آلوده قرار داده شد. در هر تست، مقدار ۰/۱ gr از فتوکاتالیست های سنتز شده با ۱۰۰ mL از آب آلوده به رنگ متیل اورانژ مخلوط شد. سپس بمنظور دستیابی به تعادل جذب-دفع، مخلوط فتوکاتالیست و رنگ در فتوراکتور به مدت ۳۰ الی ۶۰ دقیقه در تاریکی و تحت اختلاط با همزن مغناطیسی قرار گرفت. در ادامه، دوغاب بدست آمده به مدت ۹۰ دقیقه تحت تابش نور قرار داده شد. هر ۱۵ دقیقه، mL ۵ از دوغاب توسط سرنگ برداشته شده و بعد از جداسازی کاتالیست به کمک دستگاه سانتریفیوژ، غلظت متیل اورانژ باقی مانده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری UV-Vis در طول موج ۴۶۵ nm بدست آمد. راندمان حذف آلاینده توسط نانوفتوکاتالیست های سنتز شده توسط معادله (۱) محاسبه گردید.

$$X\% = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

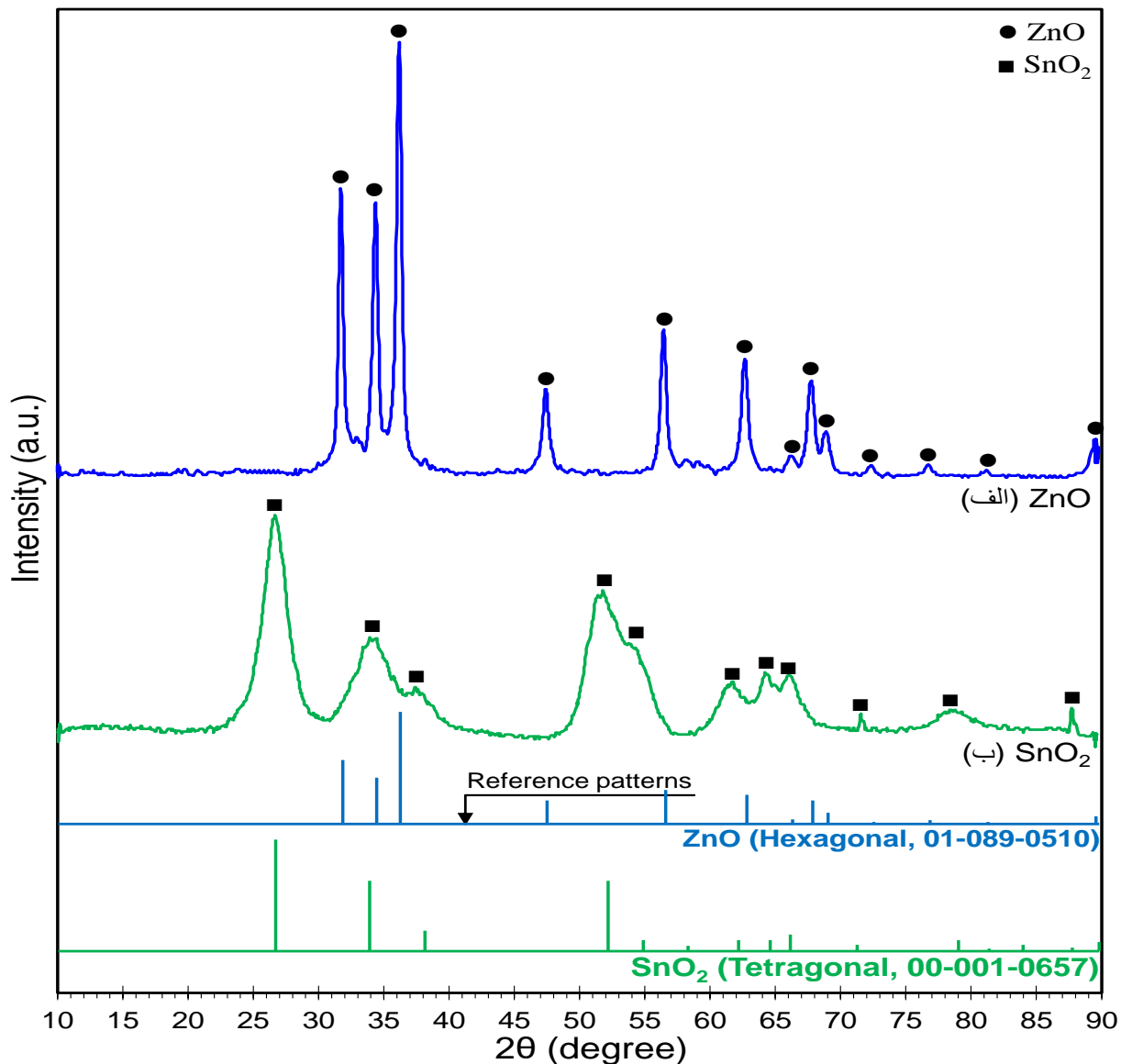
در این رابطه،  $X$ ،  $C$  و  $C_0$  به ترتیب راندمان حذف، مقدار اولیه غلظت رنگ متیل اورانژ پس از تاریکی و مقدار نهایی رنگ بعد از مدت زمان  $t$  می باشد. شایان ذکر است آزمایش ها جهت اطمینان از صحت کار دوبار تکرار شدند.

### ۳- نتایج و بحث

#### • تعیین خصوصیات نانوفتوکاتالیست های ZnO و SnO<sub>2</sub>

#### • آنالیز XRD

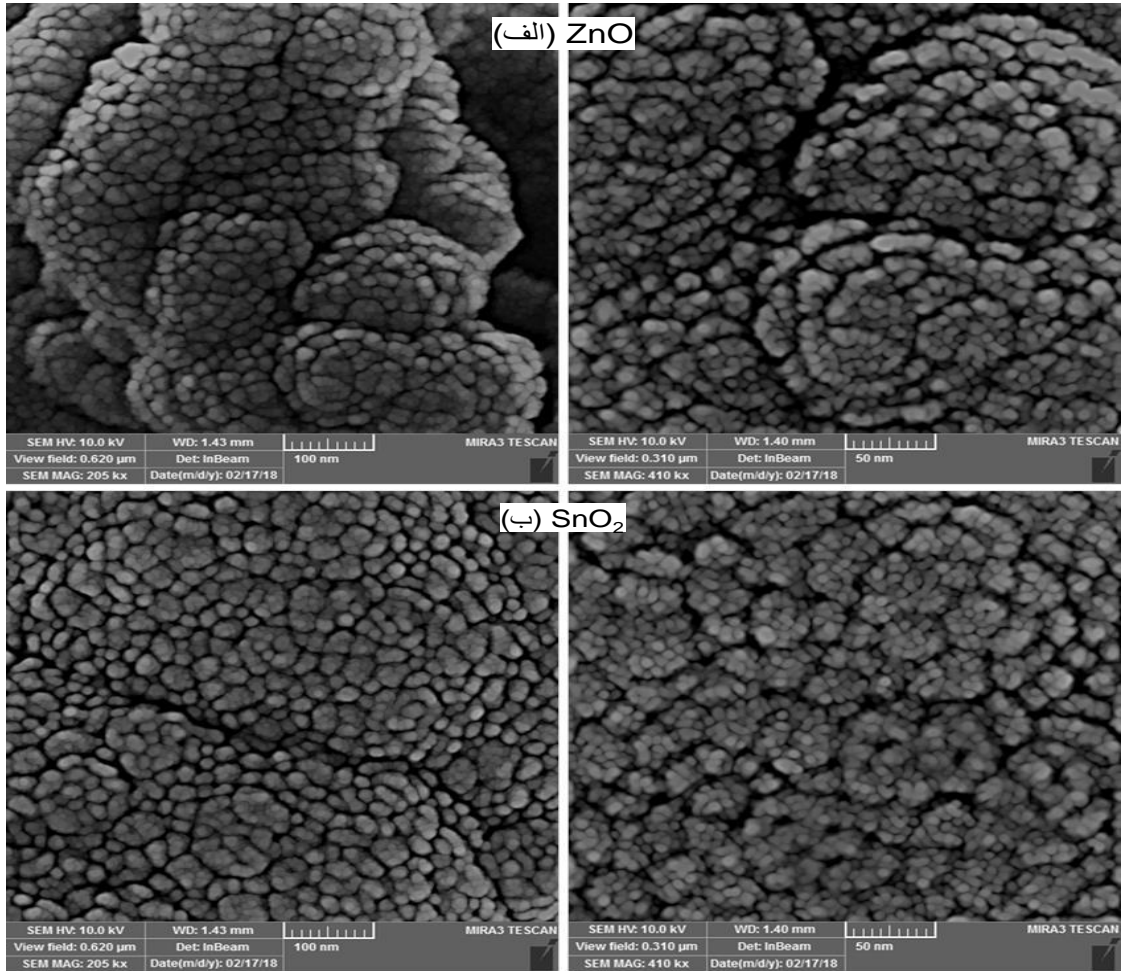
نمودار XRD نانوفتوکاتالیست های ZnO و SnO<sub>2</sub> سنتز شده در شکل ۲ و در محدوده  $2\theta = 10-90^\circ$  نشان داده شده است. در کاتالیست ZnO وجود پیک های شاخص در زوایای  $69/11^\circ$  و  $67/97^\circ$ ،  $62/88^\circ$ ،  $56/61^\circ$ ،  $47/55^\circ$ ،  $36/27^\circ$ ،  $34/43^\circ$ ،  $31/78^\circ$  در نمونه سنتز شده مطابق با کد (JCPDS:01-089-0510) می باشد که بیانگر ساختار کریستالی هگزاگونال اکسید روی است. این پیک ها به ترتیب وجود صفحات کریستالی (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲) و (۲۰۱) در ساختار این اکسید فلزی را اثبات می کند. به علاوه، در نمونه (ب) پیک های شاخص فاز SnO<sub>2</sub> (JCPDS:00-001-0657) با ساختار کریستالی تتراگونال در  $26/67^\circ$  و  $33/93^\circ$ ،  $38/10^\circ$ ،  $52/23^\circ$ ،  $64/67^\circ$ ،  $66/23^\circ$  و  $8/79^\circ$  مشاهده شدند. به طور کلی پیک های مشاهده شده، عدم وجود پیک مربوط به ناخالصی برای هر دو نمونه و سنتز موفقیت آمیز ساختارهای کریستالی خالص ZnO و SnO<sub>2</sub> را تأیید می کند. شدت پیک های نمودار و سطح زیر آن ها، رابطه مستقیمی با میزان بلورینگی ذرات کریستالی دارد. از مقایسه نمودارهای XRD نمونه های سنتزی می توان پی برد که فتوکاتالیست ZnO نسبت به نمونه SnO<sub>2</sub> دارای پیک هایی با شدت بیش تری بوده و در نتیجه میزان بلورینگی بالایی برای این نمونه به دست آمده است.



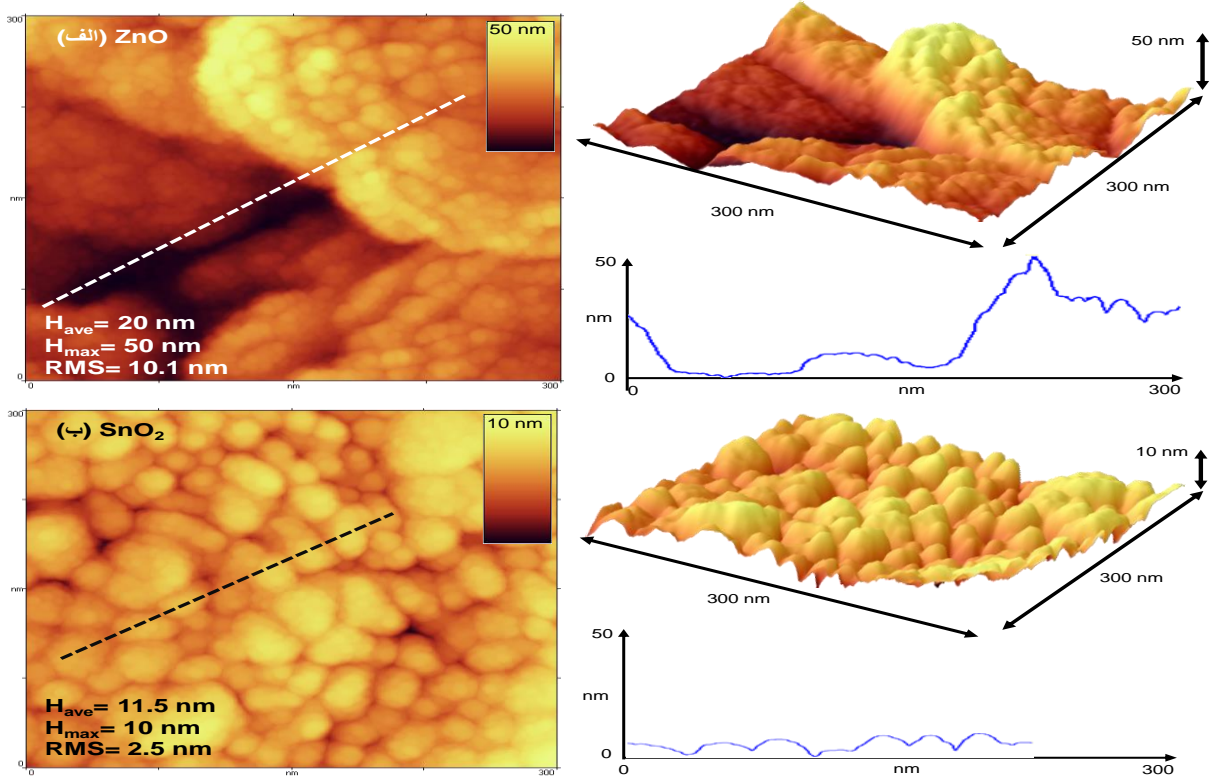
شکل ۱. آنالیز XRD نانوفتوکاتالیست های سنتزی: (الف) ZnO و (ب) SnO<sub>2</sub>.

#### • آنالیز FESEM

مورفولوژی نانوفتوکاتالیست های ZnO و SnO<sub>2</sub> در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود نانوفتوکاتالیست ZnO (شکل ۳) شامل ذراتی در اندازه نانومتر می باشد که این ذرات کروی در کنار یکدیگر تجمع یافته و کلوخه های بزرگی را تشکیل داده اند. اغلب دانه های نانومتری سنتز شده اکسید روی به شکل کروی بوده و در اندازه ای در حدود ۱۵-۲۵ nm می باشند. همچنین با توجه به شکل ۳ (ب) می توان دریافت که ذرات کوچک کروی نانومتری SnO<sub>2</sub> بصورت کاملاً منظم در کنار یکدیگر قرار گرفته اند. از سوی دیگر، مقایسه ذرات این دو نمونه نشان می دهد که اندازه ذرات نانومتری بدست آمده تفاوت چندانی با یکدیگر ندارد؛ اما میزان آگلومره شدن و کلوخه شدن ذرات در نمونه ی ZnO بیشتر از SnO<sub>2</sub> می باشد؛ به عبارت بهتر سطح نانوفتوکاتالیست اکسید قلع از توزیع ذرات یکنواختی برخوردار می باشد. در شکل ۴ این رویداد به خوبی مشاهده می شود؛ این شکل بیانگر تصاویر سه بعدی از سطح نانوفتوکاتالیست های سنتزی می باشد. همانطور که مشاهده می شود میزان زبری سطح (RSM) برای ZnO (RSM= ۱۰/۱ nm) بیشتر از SnO<sub>2</sub> می باشد (RSM= ۲/۵).



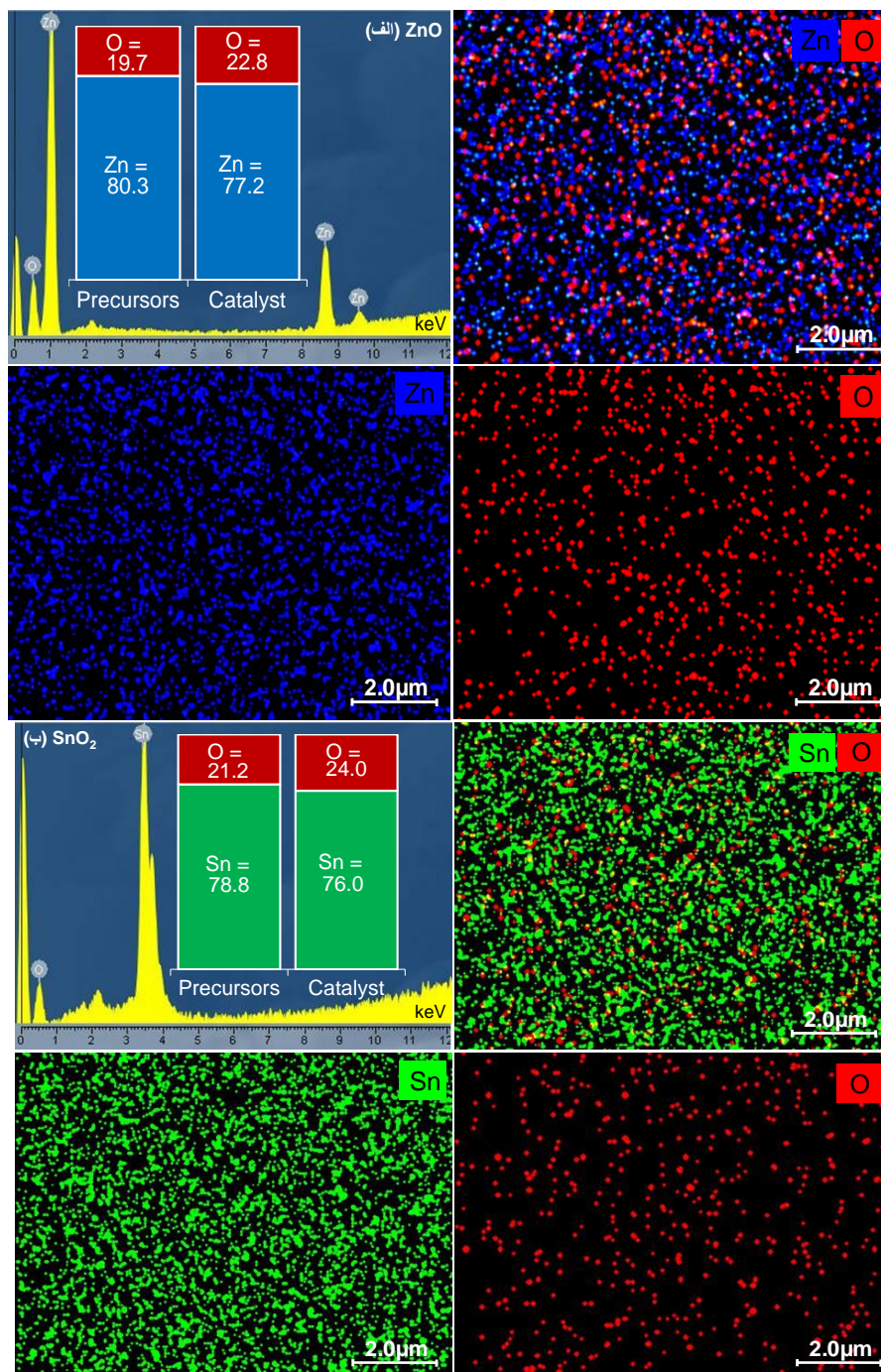
شکل ۳. آنالیز FESEM نانوفتوکاتالیست های سنتزی: (الف) ZnO و (ب) SnO<sub>2</sub>



شکل ۴. آنالیز سه بعدی از سطح نانوفتوکاتالیست های سنتزی: (الف) ZnO و (ب) SnO<sub>2</sub>

## • آنالیز EDX-Dot mapping

شکل ۵، آنالیز EDX-Dot mapping نمونه‌های ZnO و SnO<sub>2</sub> را نشان می‌دهد. این نتایج بیانگر حضور تمامی عناصر ادعا شده و مورد استفاده در سنتز این فتوکاتالیست‌ها می‌باشند. بطوریکه، وجود عناصر اکسیژن و روی در ساختار ZnO و عناصر اکسیژن و قلع در ساختار SnO<sub>2</sub>، سنتز موفقیت‌آمیز فتوکاتالیست‌های اکسید روی و اکسید قلع را تایید می‌کند. بعلاوه، نتایج EDX عدم حضور ناخالصی در نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد که با نتایج حاصل از آنالیز XRD مطابقت دارد. همچنین با توجه به آنالیز Dot mapping مشاهده می‌شود که نمونه SnO<sub>2</sub> دارای توزیع و یکنواختی عناصر بیشتری نسبت به نمونه دیگر می‌باشد. توزیع مناسب و همگن عناصر، موجب ایجاد برهم‌کنش‌های قوی‌تری شده که جدایش حاملان بار را به نحو موثرتری فراهم می‌کند و در نتیجه عملکرد فتوکاتالیستی نمونه سنتز شده افزایش خواهد یافت. همچنین، درصد مولی عناصر تشکیل دهنده ساختارهای سنتز شده در شکل ۵ نشان داده شده است. این آنالیز به صورت محلی بوده و تعمیم درصدهای مولی به دست آمده به کل فتوکاتالیست از اعتبار کمی برخوردار است. با این حال، کلیه درصدهای مولی توزیع شده در محصول و نتایج به دست آمده از آنالیز EDX با مقادیر مولی محاسبه شده برای ژل سنتزی، هماهنگی دارند.

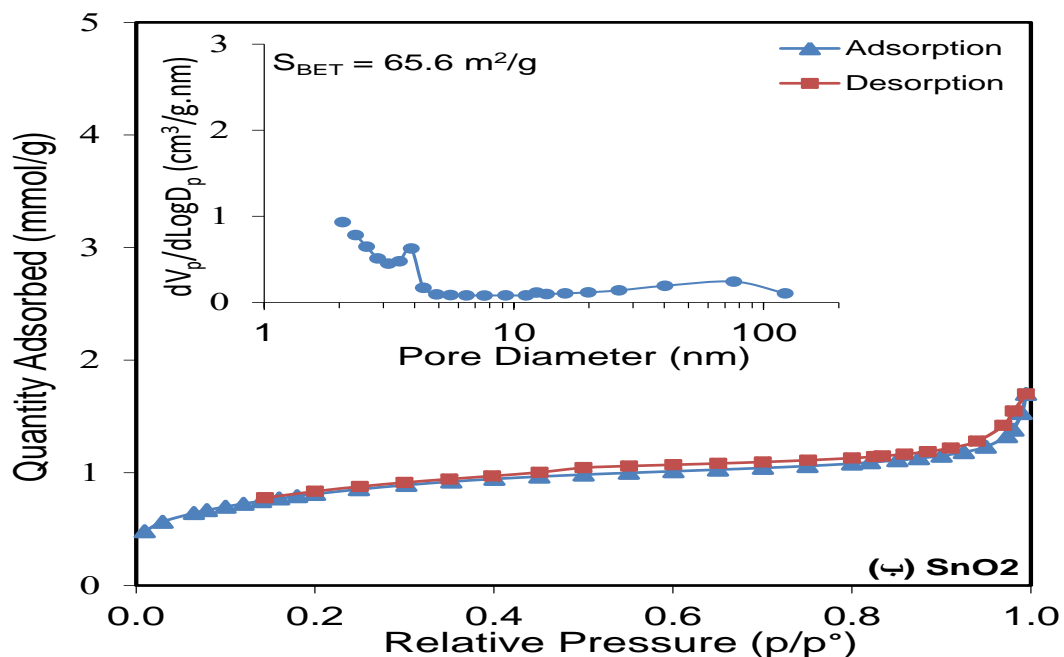
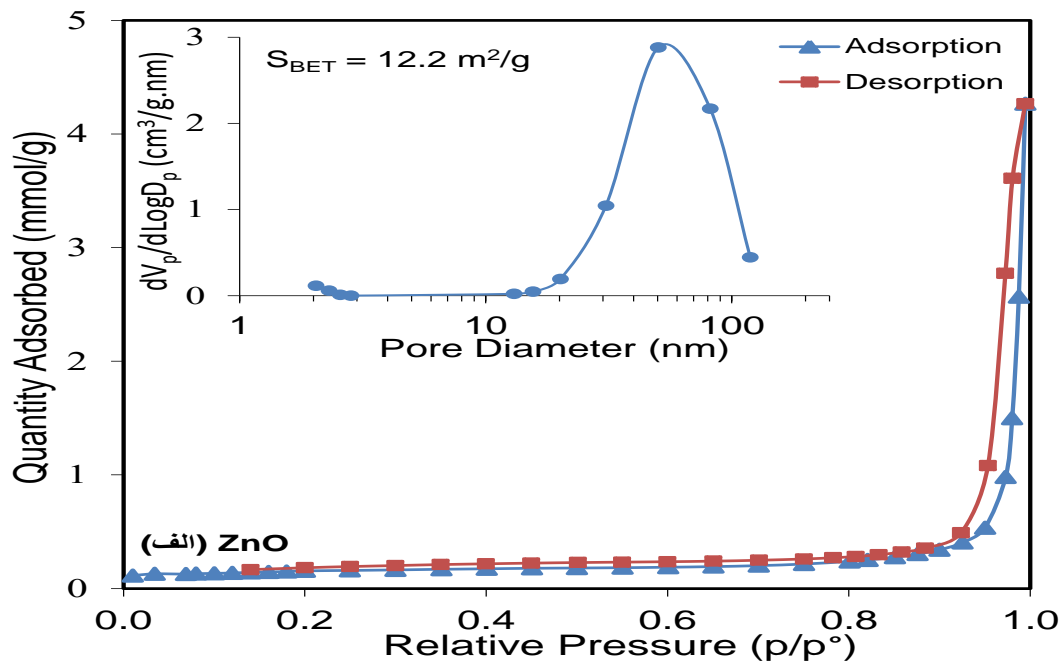


شکل ۵. آنالیز EDX و Dot mapping نانوفتوکاتالیست‌های سنتزی: (الف) ZnO و (ب) SnO<sub>2</sub>

## • آنالیز BET-BJH

آنالیز BET-BJH برای دو نمونه ZnO و SnO<sub>2</sub>، براساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده انجام گردید. نتایج بدست آمده بصورت ایزوترم‌های جذب-دفع و نمودارهای توزیع حفرات در شکل ۶ (الف و ب) نمایش داده شده است. بر اساس استاندارد IUPAC، نمودارهای جذب و دفع بدست آمده برای هر دو نمونه ZnO و SnO<sub>2</sub> از نوع IV و همراه با هیسترسیس می‌باشند که بیانگر تشکیل ساختارهایی با حفرات مزو است. بعلاوه، هیسترسیس نانوفتوکاتالیست‌ها از نوع H<sub>3</sub> و H<sub>4</sub> است که نشان‌دهنده حفراتی به شکل شیار بوده که از تجمع نانوذرات و کلوخه شدن آن‌ها شکل گرفته‌اند. بعلاوه، توزیع اندازه حفرات با بکارگیری تئوری BJH برای نانوفتوکاتالیست‌های ZnO و SnO<sub>2</sub> مطابق شکل ۶، بدست آمد. همانطور که مشاهده می‌شود توزیع اندازه حفرات برای نمونه ZnO (الف) در محدوده ۱۰-۱۵ نانومتر بوده و اکثر حفرات مزو برای این فتوکاتالیست در محدوده ۶۰-۵۰ نانومتر می‌باشند. همچنین در این نانوفتوکاتالیست حفرات ماکرو نیز ظاهر شده‌اند. این در حالی است که توزیع اندازه حفرات نانوفتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> در محدوده ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر بوده و اکثر حفرات مزو برای این فتوکاتالیست در محدوده ۵-۴ می‌باشند و حضور حفرات ماکرو نیز در محدوده ۹۰ نانومتر مشاهده شده است. همچنین سطح ویژه نانوفتوکاتالیست‌های ZnO و SnO<sub>2</sub> به ترتیب برابر با ۱۲/۲ و ۶۵/۶ m<sup>2</sup>/g بدست آمد. پس می‌توان انتظار داشت که نانوفتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> با داشتن سطح ویژه بالا به جهت فراهم کردن سایت‌های فعال در دسترس بیش‌تر برای مولکول‌های رنگ و نور، عملکرد بهتری در جهت حذف آلاینده متیل اورانژ از خود نشان دهد.

شکل ۶. آنالیز BET-BJH نانوفتوکاتالیست‌های سنتزی: (الف) ZnO و (ب) SnO<sub>2</sub>



به منظور بررسی خواص نوری نانوفتوکاتالیست‌های سنتز شده آنالیز طیف‌سنجی نفوذی-بازتابی انجام شد که نتایج این آنالیز برای نمونه‌های ZnO و SnO<sub>2</sub> در شکل ۷ (الف و ب) و در قالب جذب بر حسب طول موج نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده، نمونه‌ها توانایی جذب در محدوده طیف فرابنفش و مرئی را دارند. اما محدوده جذب توسط نانوفتوکاتالیست‌ها متفاوت بوده و برای نمونه SnO<sub>2</sub> بیش‌تر می‌باشد. زیرا لبه جذب نوری برای این نمونه در حدود ۴۴۹ nm است، این در حالی است که برای نمونه ZnO در حدود ۴۰۳ nm می‌باشد. به منظور مطالعه دقیق خواص نوری، گاف انرژی نمونه‌ها با استفاده از رابطه کوبلکا-مانک<sup>۴</sup> (معادله ۲) بدست آمد:

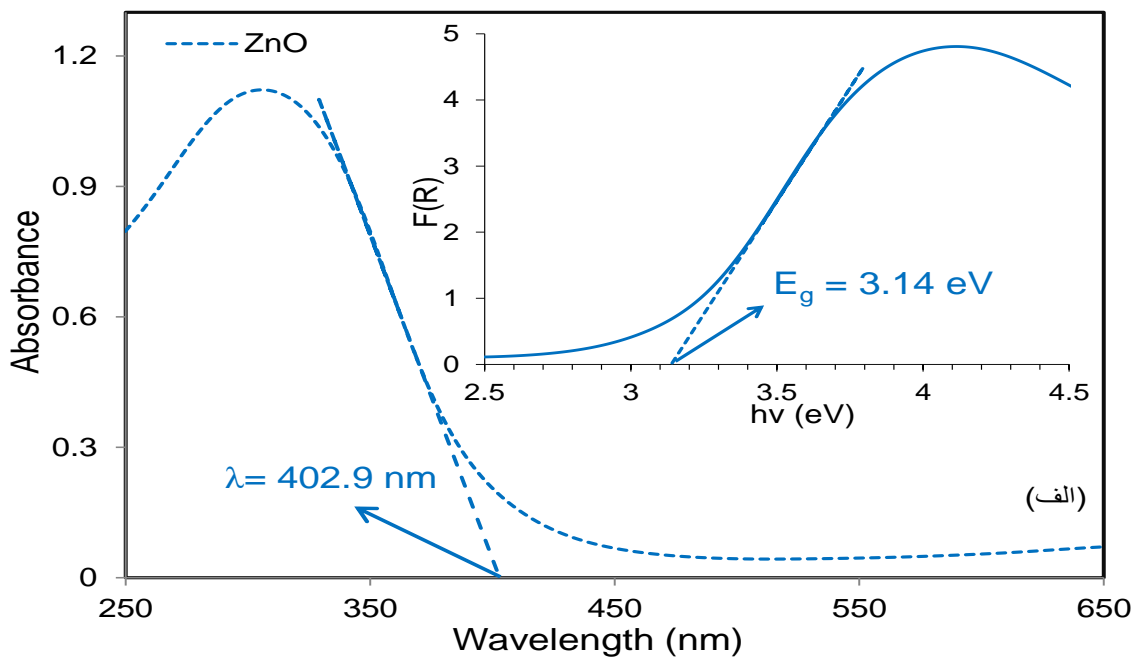
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (2)$$

در این رابطه،  $A$ ،  $h\nu$ ،  $\alpha$  و  $E_g$  به ترتیب مقداری ثابت، ثابت پلانک، فرکانس نور، ضریب جذب و گاف انرژی می‌باشند. مقدار  $n$  به نوع انتقال نوری نیمه رسانا بستگی دارد و برای انتقال مستقیم و غیرمستقیم مقدار آن به ترتیب ۱ و ۴ می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود مقدار گاف انرژی برای نانوفتوکاتالیست‌های ZnO و SnO<sub>2</sub>، با توجه به نمودار  $F(R)$  بر حسب  $h\nu$  به ترتیب در حدود ۳/۱۴ و ۲/۸۵ eV بدست آمد. مطابق با نتایج بدست آمده، SnO<sub>2</sub> با قابلیت جذب طیف نور از محدوده‌ای بالاتر، گاف انرژی کم‌تری نسبت به نمونه ZnO دارد. همچنین با استفاده از اعداد بدست آمده برای گاف انرژی هر نمونه، می‌توان عدد پتانسیل مربوط به ماکزیمم نوار ظرفیت (VB) و مینیمم نوار هدایت (CB) را با استفاده از روابط ۳ و ۴ بدست آورد:

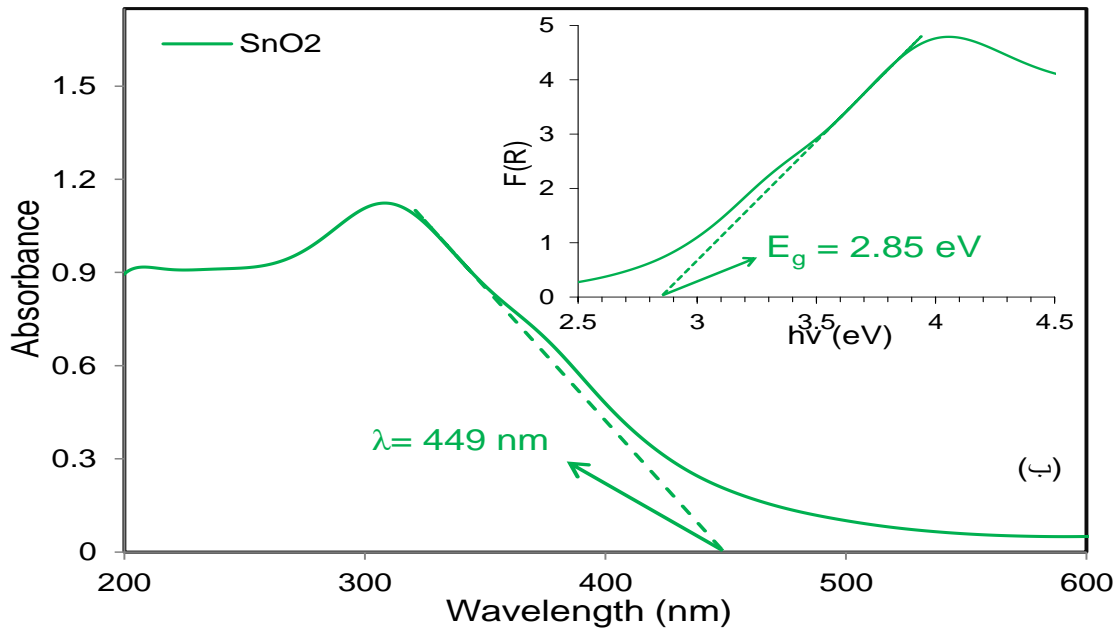
$$E_{VB} = X - E^c + 0.5E_g \quad (3)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (4)$$

در معادلات فوق  $E_{VB}$ ،  $E_{CB}$  و  $E_g$  به ترتیب انرژی پتانسیل ماکزیمم نوار ظرفیت، انرژی پتانسیل مینیمم نوار هدایت و گاف انرژی هستند.  $X$  بیانگر متوسط هندسی الکترونگاتیوی مطلق اتم‌های تشکیل دهنده و  $E^c$  انرژی الکترون‌های آزاد بر مبنای هیدروژن است ( $E^c = 4.5 \text{ eV}$ ).



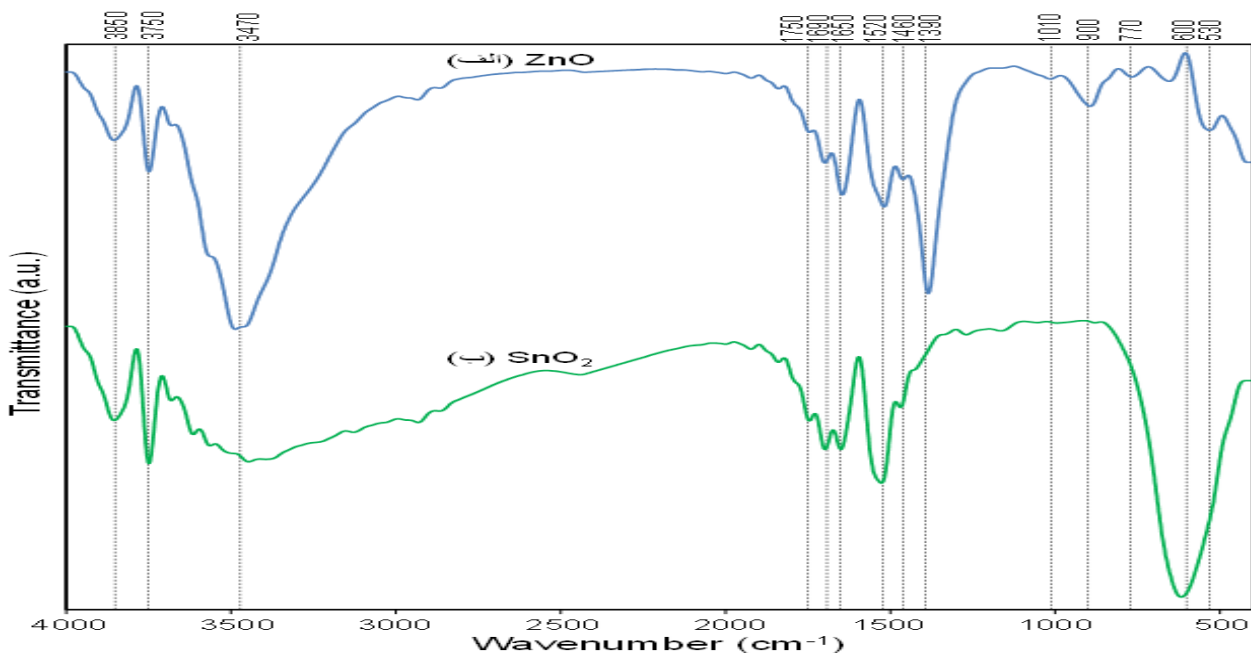
<sup>4</sup> Kubelka Munk



شکل ۷. آنالیز DRS نانوفتوکاتالیست های سنتزی: (الف) ZnO و (ب) SnO<sub>2</sub>.

#### • آنالیز FTIR

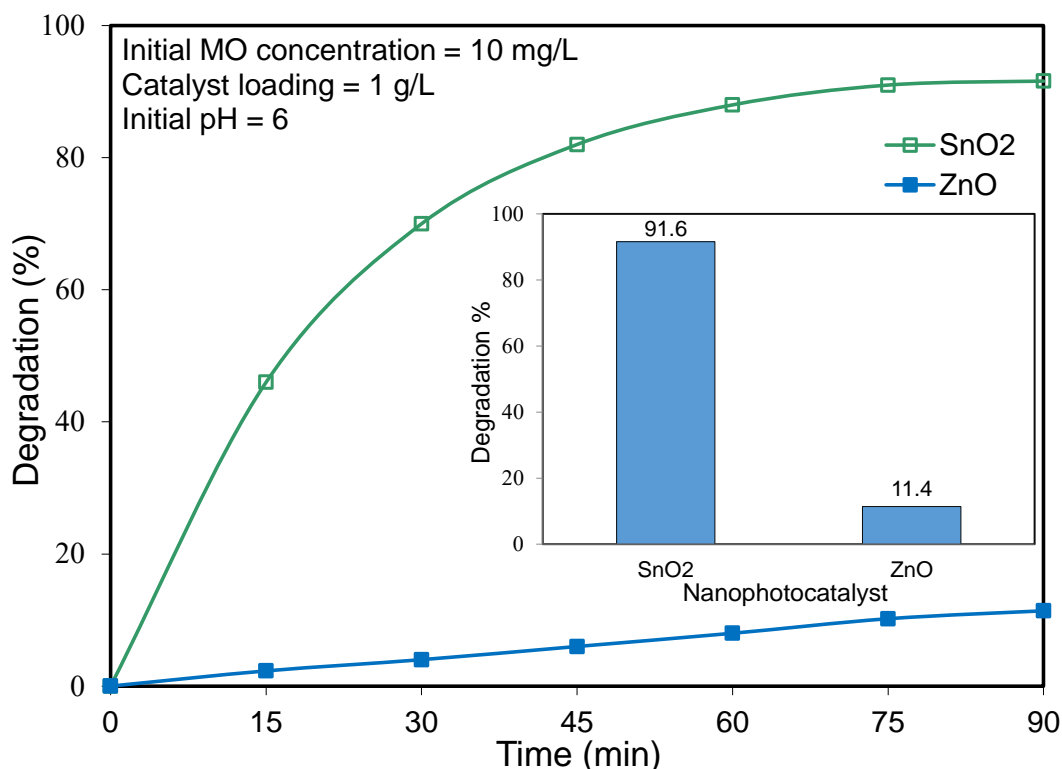
آنالیز FTIR از متداول ترین تکنیک ها جهت شنا سایی و اندازه گیری گونه های مولکولی، بخصوص گونه های مولکولی آلی با استفاده از گروه های عاملی آن است و پایه و اساس آن توانایی ارتعاشات مولکولی مختلف در جذب انرژی، در محدوده ی طیفی مادون قرمز، جهت انجام انتقالات ارتعاشی است. نتایج حاصل از این آنالیز برای نمونه های سنتز شده ZnO و SnO<sub>2</sub> در شکل ۸ نشان داده شده است. بطور کلی در هر دو نمونه پیوندهای نشان داده شده در اعداد موج ۳۴۷۰، ۳۷۵۰ و ۳۸۵۰ cm<sup>-1</sup> متعلق به باندهای ارتعاشی هیدروکسیلی (OH<sup>-</sup>) تشکیل شده بر سطح نانوذرات ZnO و SnO<sub>2</sub> می باشد. تشکیل این گروه های عاملی به دلیل واکنش بین هیدروکسیل آب و نمونه های سنتزی، امکان پذیر می باشد. بعلاوه، باندهای ارتعاشی مشاهده شده در نواحی ۱۳۹۰، ۱۴۶۰ و ۱۵۲۰ cm<sup>-1</sup> متعلق به حضور مولکول های آب جذب شده در ساختار نانوکاتالیست های ZnO و SnO<sub>2</sub> می باشد. همچنین پیک دیده شده در اعداد موج ۵۳۰ و ۶۰۰ cm<sup>-1</sup> متعلق به پیوندهای Sn-O بوده و نشان دهنده تشکیل ساختار SnO<sub>2</sub> است. از سوی دیگر، پیک های ۱۰۱۰-۷۷۰ cm<sup>-1</sup> در نمونه ZnO ناشی از پیوند بین اتم های اکسیژن و روی (Zn-O) بوده و تأییدی بر تشکیل ساختار ZnO می باشد. بطور کلی، مشاهدات بدست آمده با استفاده از طیف سنتزی مادون قرمز برای نمونه های سنتز شده در هماهنگی با نتایج آنالیز XRD بوده و مؤیدی بر تشکیل ساختارهای کریستالی ZnO و SnO<sub>2</sub> می باشد.



شکل ۸. آنالیز FTIR نانوفتوکاتالیست های سنتزی: (الف) ZnO و (ب) SnO<sub>2</sub>

• ارزیابی عملکرد فتوکاتالیست های ZnO و SnO<sub>2</sub> نانو ساختار در حذف متیل اورانژ

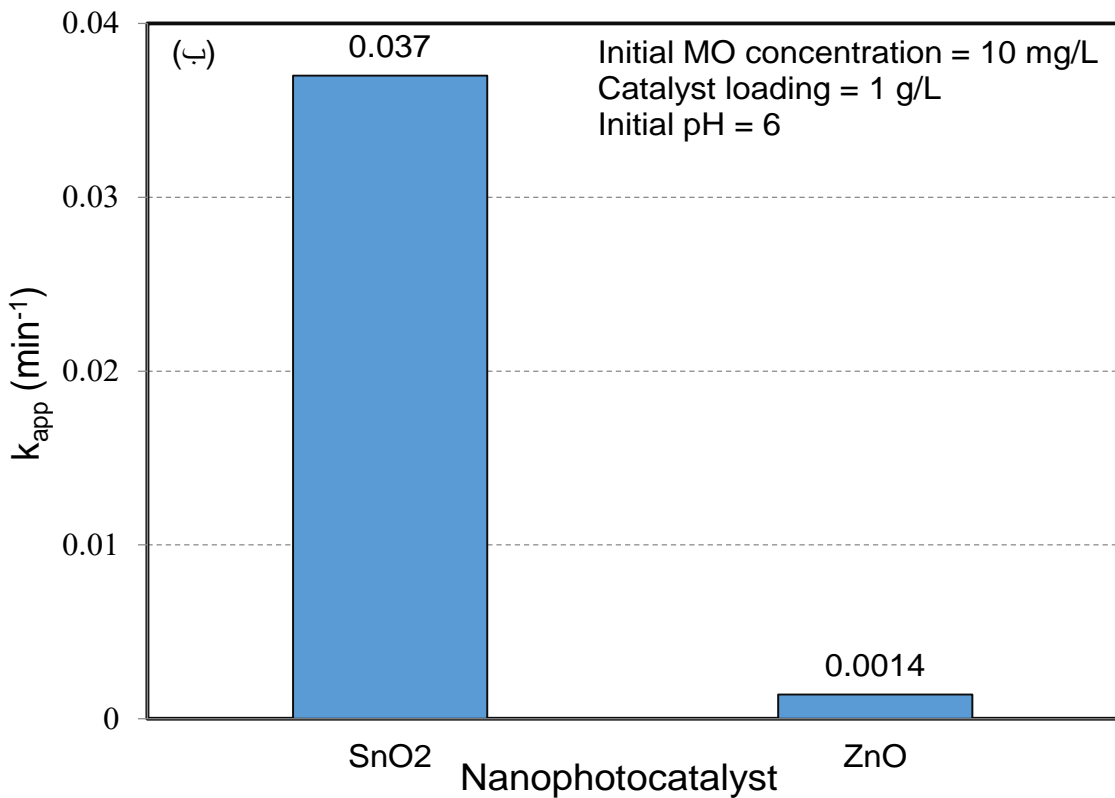
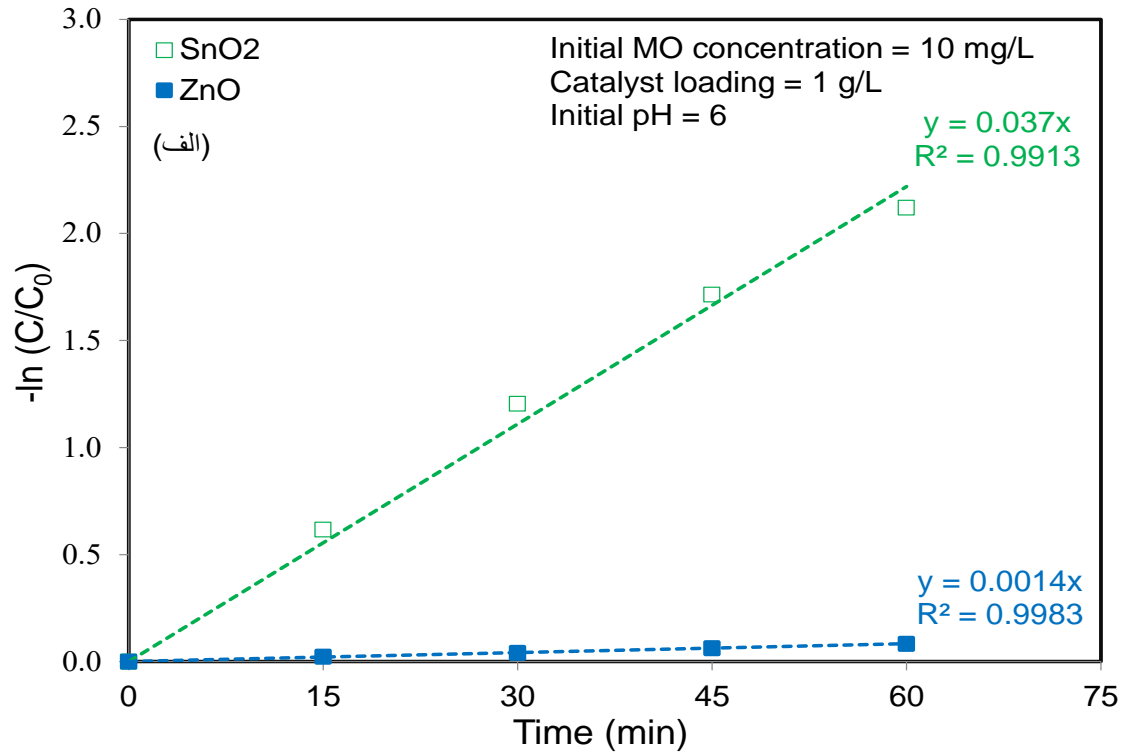
به منظور بررسی عملکرد نانوفتوکاتالیست‌ها در فرآیند فتوکاتالیستی حذف متیل اورانژ از آب، از نمونه‌های ZnO و SnO<sub>2</sub> تست راکتوری در دمای °C 25، pH=6 و غلظت 10 mg/L گرفته شد. شکل 9 نتایج حاصل شده از مقایسه عملکرد نانوفتوکاتالیست‌های ZnO و SnO<sub>2</sub> را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود بعد از 30 دقیقه راندمان تخریب برای ZnO و SnO<sub>2</sub> به ترتیب 5% و 72% بدست آمد. این در حالی است که مقادیر حذف متیل اورانژ بعد از 75 دقیقه برای نانوفتوکاتالیست‌های مذکور به ترتیب 11/4% و 91/6% رسیده است. مطابق شکل، بعد از 90 دقیقه بیش‌ترین درصد حذف متیل اورانژ توسط نانوفتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> حاصل شد. به طور کلی می‌توان گفت که عملکرد فتوکاتالیست‌ها به عوامل گوناگونی مانند سطح ویژه نمونه‌ها، میزان بلورینگی و فازهای تشکیل یافته، مورفولوژی ذرات، میزان زبری سطح، خواص جذب نوری نمونه‌ها، ساختار الکترونی نیمه رساناها و جایگاه قرارگیری لایه رسانش و لایه ظرفیت بستگی دارد. در نتیجه، با توجه به موارد اشاره شده و نیز بررسی خصوصیات فیزیکی-شیمیایی حاصل از آنالیزها می‌توان اظهار داشت که نانوفتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> با دارا بودن سطح ویژه بالا، وجود حفرات مزو، توزیع مناسب و یکنواخت اندازه ذرات، زبری کمتر و در نهایت به جهت خواص نوری بهبود یافته عملکرد مناسب‌تری در مقایسه با نانوفتوکاتالیست ZnO در جهت تخریب آلاینده متیل اورانژ داشته است.



شکل 9. مقایسه عملکرد حذف آلاینده رنگی متیل اورانژ از آب با استفاده از نانوفتوکاتالیست های سنتزی ZnO و SnO<sub>2</sub> همچنین، جهت ارزیابی هر چه بیشتر عملکرد نانوفتوکاتالیست‌های سنتز شده، سینتیک تخریب متیل اورانژ با استفاده از رابطه زیر (5) تخمین زده شده است:

$$-\ln(C/C_0) = kt \quad (5)$$

در این معادله،  $C_0$  مقدار آلاینده بعد از تاریکی (mg/L)،  $C$  مقدار آلاینده در زمان  $t$  (mg/L)،  $k$  ثابت سرعت واکنش ( $\text{min}^{-1}$ ) و  $t$  زمان واکنش (min) می‌باشد. به منظور ارزیابی هر چه بهتر عملکرد فرآیند فتوکاتالیستی، سینتیک تخریب آلاینده رنگی متیل اورانژ توسط نانوفتوکاتالیست‌های سنتز شده بررسی شد. بر اساس ثابت‌های سرعت واکنش و کارایی‌های حذف بدست آمده از آن، نتایج تفسیر گردید. همانطور که در شکل 10 (الف) مشاهده می‌شود با توجه به خطی بودن تغییرات  $-\ln(C/C_0)$  بر حسب زمان و بالا بودن همبستگی خطی به دست آمده، می‌توان نتیجه گرفت که معادله‌ی تخریب متیل اورانژ با استفاده از هر دو نمونه‌ی ZnO و SnO<sub>2</sub> از سینتیک واکنش درجه اول پیروی می‌کند. همچنین همانطور که در شکل 10 (ب) مشاهده می‌شود، مقدار ثابت سرعت برای نمونه‌های ZnO و SnO<sub>2</sub> به ترتیب در حدود  $0.0014 \text{ min}^{-1}$  و  $0.37 \text{ min}^{-1}$  به دست آمد. این نتایج نشان می‌دهد که نانوفتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> به دلیل عوامل ذکر شده بهترین فعالیت فتوکاتالیستی را در تخریب آلاینده متیل اورانژ دارد.

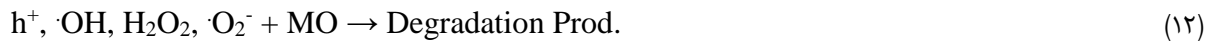


شکل ۱۰. بررسی سینتیک نانوفتوکاتالیست های سنتزی SnO<sub>2</sub> و ZnO

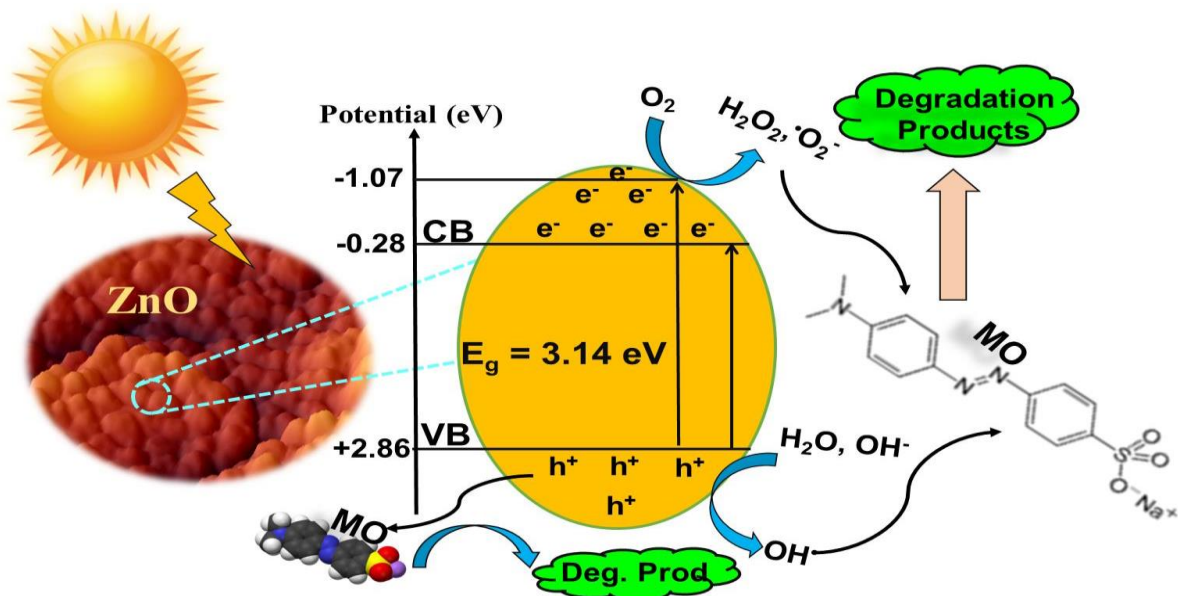
#### • مکانیسم تخریب متیل اورانژ روی فتوکاتالیست های ZnO و SnO<sub>2</sub> نانوساختار

با توجه به نتایج بدست آمده از آنالیزها، طرحواره‌ای از مکانیسم پیشنهادی محتمل جهت حذف آلاینده متیل اورانژ توسط نانوفتوکاتالیست های ZnO و SnO<sub>2</sub> به ترتیب در شکل های ۱۱ و ۱۲ نشان داده شده است. فرآیند فتوکاتالیستی به دنبال ایجاد گونه های اکسنده بسیار قوی الکترون-حفره در سطوح فتوکاتالیستی نیمه رساناها انجام می شود. تحت تابش نور شبیه سازی شده به نور خورشید ( $\lambda > 315 \text{ nm}$ )، انرژی الکترون های موجود در ترازهای لایه ظرفیت افزایش یافته و به ترازهای نوار رسانش که در سطح بالاتری از انرژی قرار دارند، منتقل می شوند. این امر موجب پیدایش حفره های مثبت در نوار ظرفیت شده و در نتیجه هر یک از مراکز ایجاد شده می تواند آغازگر یک دسته واکنش های زنجیری در سطح فتوکاتالیست ها با شدند. مطابق شکل، هر دو لایه ظرفیت و هدایت

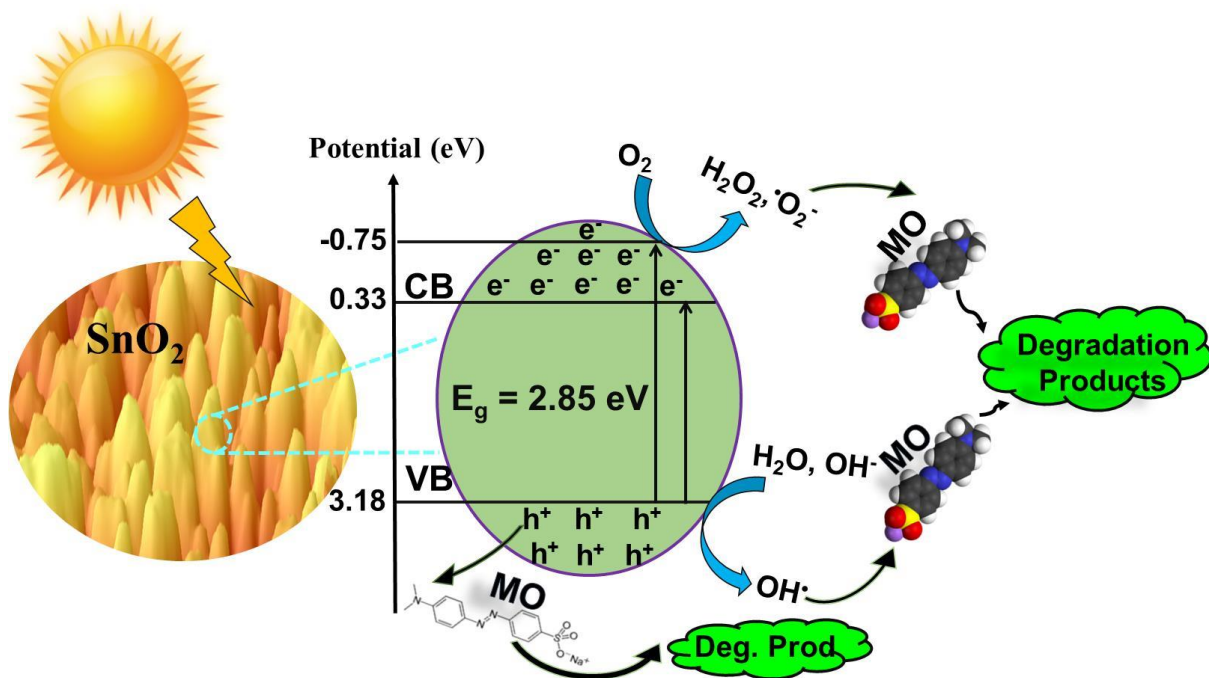
نانوفتوکاتالیست ZnO بالاتر از این ترازهای انرژی برای نانوفتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> می‌باشند. لذا، با استفاده از معادلات ۳ و ۴ در بخش آنالیز DRS، مقدار E<sub>CB</sub> و E<sub>VB</sub> برای نانوفتوکاتالیست ZnO به ترتیب  $-0.28 \text{ eV}$  و  $+2.86 \text{ eV}$  و برای نانوفتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> به ترتیب  $+0.33 \text{ eV}$  و  $+3.18 \text{ eV}$  به دست آمد. بطور کلی در مکانیسم اصلی فرآیند فتوکاتالیستی، واکنش‌دهنده‌ها و محصولات همانند سایر واکنش‌های کاتالیستی هفت مرحله را دنبال می‌کند، تنها تفاوت موجود فعالیت نوری تحت تابش نور است که منجر به واکنش‌های سطحی مؤثر می‌شود. این واکنش‌های سطحی به عنوان مهم‌ترین مرحله انجام واکنش و تولید محصول به چهار قسمت عمده تقسیم می‌شوند: ۱- جذب انرژی موردنیاز برای جهش الکترونی از فوتون‌های نور تابشی. ۲- جهش الکترونی از نوار ظرفیت به نوار هدایت. ۳- شرکت کردن الکترون و حفره در واکنش‌های اکسایشی-کاهش. ۴- واکنش تصفیه توسط رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید و حفرات. بدین منظور، همانطور که مشاهده می‌شود با قرار گرفتن هر دو نانوفتوکاتالیست ZnO و SnO<sub>2</sub> در معرض تابش نور، الکترون‌هایی که فوتون‌هایی برابر و یا بیش‌تر از گاف انرژی نیمه رساناها دریافت می‌کنند از لایه ظرفیت به لایه رسانش منتقل می‌شوند. در نتیجه این انتقال، به همان میزان حفره در لایه ظرفیت ایجاد می‌شوند (جفت‌های الکترون-حفره) (معادلات ۶ و ۷). پس از تشکیل جفت‌های الکترون-حفره، این بارهای مثبت و منفی در واکنش‌های اکسایشی-کاهش شرکت می‌کنند. به طوریکه الکترون‌ها دلیل انجام واکنش‌های کاهش و حفره‌ها عامل اصلی واکنش‌های اکسایشی خواهند بود. با توجه به اینکه ماکزیمم انرژی نوار ظرفیت (VB) برای نانوفتوکاتالیست‌های ZnO و SnO<sub>2</sub> مثبت‌تر از انرژی پتانسیل استاندارد تبدیل مولکول‌های آب و یون‌های هیدروکسید به رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشند ( $E(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet = 1.99 \text{ eV NHE})$  و  $E(\text{OH}^-/\text{OH}^\bullet = 1.99 \text{ eV NHE})$ )، بنابراین در هر دو نانوفتوکاتالیست سنتز شده، حفره‌های ایجاد شده در این سطح از تراز انرژی توانایی واکنش با مولکول‌های آب/یون‌های هیدروکسید جذب شده بر روی سطح فتوکاتالیست‌ها در جهت تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را دارند (معادلات ۸ و ۹). بعلاوه، تراز انرژی لایه هدایت (CB) برای هر دو نانوفتوکاتالیست سنتز شده منفی‌تر از انرژی پتانسیل استاندارد برای تبدیل مولکول‌های O<sub>2</sub> به H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> می‌باشد، ( $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2 = 0.682 \text{ NHE})$  از این رو، الکترون‌های موجود در این تراز انرژی با مولکول‌های اکسیژن جذب شده واکنش داده و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> را تولید می‌کنند (معادله ۱۰). در حالی که تراز انرژی لایه هدایت برای فتوکاتالیست ZnO منفی‌تر از انرژی پتانسیل استاندارد برای تبدیل مولکول‌های اکسیژن به رادیکال سوپراکسید است ( $E(\text{O}_2/\text{O}_2^\bullet = -0.33 \text{ eV NHE})$ )، تراز انرژی لایه هدایت برای فتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> مقدار مثبت‌تری نسبت به انرژی پتانسیل استاندارد واکنش تولید رادیکال سوپراکسید دارد. در نتیجه، در فتوکاتالیست ZnO الکترون‌های موجود در تراز انرژی لایه هدایت می‌توانند با اکسیژن جذب شده بر سطح فتوکاتالیست واکنش داده و رادیکال سوپراکسید را تولید نمایند (معادله ۱۱)، ولی برای فتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> انجام این واکنش به دلیل فوق امکان‌پذیر نمی‌باشد. از سوی دیگر، حداقل طول موج ساطع شده از منبع نور در حدود ۳۱۵ nm می‌باشد که این طول موج، انرژی معادل با  $3.93 \text{ eV}$  تولید می‌کند. بنابراین، برخی از الکترون‌های موجود بر روی لایه ظرفیت نانوفتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> می‌توانند خود را حداکثر به سطحی با انرژی پتانسیل  $3.93 \text{ eV}$  برسانند. بنابراین، الکترون‌های موجود در این سطح انرژی ( $3.93 \text{ eV}$ ) با سطح انرژی منفی‌تری از  $3.93 \text{ eV}$  می‌توانند مولکول‌های اکسیژن را به رادیکال سوپراکسید تبدیل کنند (معادله ۱۱).



در مرحله آخر، واکنش مستقیم متیل اورانژ با حفره‌های تجمع یافته در لایه ظرفیت و نیز گونه‌های فعال ایجاد شده در سطح نانوفتوکاتالیست‌ها، منجر به تخریب آن‌ها می‌گردد (معادله ۱۲). با توجه به مطالب مطرح شده به نظر می‌رسد که نانوفتوکاتالیست‌های ZnO و SnO<sub>2</sub> از مکانیسم تقریباً مشابهی در جهت حذف آلاینده متیل اورانژ بهره می‌گیرند. با این حال، نتایج بدست آمده از ارزیابی عملکردی این نانوفتوکاتالیست‌ها نشان داد که این نانوفتوکاتالیست‌ها میزان بازدهی متفاوتی را در جهت حذف آلاینده رنگی متیل اورانژ از خود نشان می‌دهند. این رویداد را می‌توان به جایگاه‌های متنوع الکترونی لایه رسانش و ظرفیت برای نانوفتوکاتالیست‌های ZnO و SnO<sub>2</sub>، گاف متفاوت انرژی که مسئول ایجاد و جدایش الکترون-حفره می‌باشد، قابلیت جذب طول موج در محدوده بالاتر، تعداد سایت‌های فعال در دسترس و زبری کمتر سطح برای نانوفتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> نسبت داد.



شکل ۱۱. مکانیسم تخریب آلاینده رنگی متیل اورانژ بر روی نانوفتوکاتالیست ZnO



شکل ۱۲. مکانیسم تخریب آلاینده رنگی متیل اورانژ بر روی نانوفتوکاتالیست SnO<sub>2</sub>

#### • نتیجه گیری

دستیابی به فتوکاتالیست با فعالیت بالا و خواص مطلوب در ناحیه تابش نور خورشید چالش اصلی پیش روی فرآیند فتوکاتالیستی می باشد. بدین منظور، نانوفتوکاتالیست های ZnO و SnO<sub>2</sub> بطور موفقیت آمیزی توسط روش های رسوبی و سالوترمال سنتز شده و عملکرد آن ها در فرآیند تصفیه فتوکاتالیستی آب و حذف آلاینده رنگی متیل اورانژ تحت تابش نور شبیه سازی شده به نور خورشید مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج آنالیز FESEM، EDX-dot mapping و BET-BJH نشان داد که بکارگیری روش سالوترمال در سنتز نانوفتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> منجر به کاهش زبری سطح، توزیع یکنواختی از عناصر و ذرات بر روی سطح و افزایش سطح ویژه این نمونه نسبت به نمونه ZnO شده است. همچنین، آنالیز DRS نشان داد که محدوده جذب توسط نانوفتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> بیش تر می باشد. مقایسه عملکرد راکتوری نانوفتوکاتالیست های ZnO و SnO<sub>2</sub> نیز نشان داد که نانوفتوکاتالیست SnO<sub>2</sub> بیش ترین میزان حذف آلاینده متیل اورانژ را در مدت ۷۵ دقیقه داراست (۹۱/۶٪). وجود خصوصیات مطلوب فتوکاتالیستی اعم از مناسب بودن گاف انرژی، افزایش محدوده جذب نور، تراز مناسب لایه های ظرفیت و هدایت، بهبود جدایش و انتقال حامل های بار، کاهش زبری سطح و در دسترس بودن هر چه بیشتر سایت های فعال عملکرد مطلوب این نانوفتوکاتالیست را منجر می گردد.

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می نمایند.

## منابع

- Abbasi, Asl E., Haghghi, M., Talati, A. 2024. Enhanced solar-driven photocatalytic degradation of organic dyes using sono-dispersed mesoporous  $MgAl_2O_4$  over carbon based materials, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 162, P. 105627.
- Menon, K., Lopis. AD., Choudhari, KS., Kulkarni. B., Maradur, S., Kulkarni, SD. 2025. Scavenger-free solar photocatalytic degradation of Textile Dyes and Antibiotics using magnetically separable bi-junctional photocatalyst, Materials Research Bulletin, Vol. 181, P. 113074.
- Sadeghpour, P., Haghghi, M., Haghghi, A., Shabani, M. 2022. Ultrasonic-promoted growth of staggered heterostructured tin(II) oxide nanoparticles on bulk carbon nitride nanolayer: Activated in solar spectrum with enhanced photocatalytic treatment of dyes effluents, Solar Energy, Vol. 241, P. 437-451.
- Osman, MSS., Alias, NH., Jamaluddin, NS., Abdullah, N., Othman, NH., et al. 2022. Progress on emerging photocatalysts for treatment of dyes in wastewater: a review, Desalination and Water Treatment , Vol. 257, P. 270-289.
- Karimi, F., Zare, N., Jahanshahi, R., Arabpoor, Z., Ayati, A., et al. 2023. Natural waste-derived nano photocatalysts for azo dye degradation, Environmental Research , Vol. 238, P. 117202.
- Mohseni, N., Haghghi, M., Shabani, M. 2022. Bimetallic  $Co^{2+}Cr^{3+}$ LDH anchored AgCl as excellent solar-light-responsive Ag-decorated type II nano-heterojunction for photodegradation of various dyes, Process Safety and Environmental Protection, Vol. 168, P. 668-688.
- Jamil, T. 2024. Role of advance oxidation processes (AOPs) in textile wastewater treatment: A critical review, Desalination and Water Treatment , Vol. 318, P. 100387.
- Kurian, M. 2021. Advanced oxidation processes and nanomaterials -a review, Cleaner Engineering and Technology, Vol 2, P. 100090.
- Chen, Y-d., Duan, X., Zhou, X., Wang, R., Wang, S., et al. 2021. Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects, Chemical Engineering Journal, Vol. 409, P. 128207.
- Shabani, M., Haghghi, M., Kahforoushan, D. 2018. One-pot combustion fabrication of grain-like mesoporous intra-heterostructure  $BixOyClz$  nanophotocatalyst with substantial solar-light-driven degradation of antibiotic ofloxacin: influence of various fuels, Catalysis Science & Technology, Vol. 8, P. 4052-469.
- Yin, Q., Wang, Y., Li, W., Wei, C., Chen, Y., et al. 2024. Highly efficient removal of contaminant from typical dye wastewater by using individual AOPs-A/O processes: Design, performance, and mechanism, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 12, P. 113103.
- Hama, Aziz KH., Miessner, H., Mueller, S., Kalass, D., Moeller, D., et al. 2017. Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma, Chemical Engineering Journal, Vol. 313, P. 1033-1041.
- Pawar, RC., Cho, D., Lee, CS. 2013. Fabrication of nanocomposite photocatalysts from zinc oxide nanostructures and reduced graphene oxide, Current Applied Physics, Vol 13, P. S50-S7.
- Shahidi, D., Roy, R., Azzouz, A. 2015. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants—Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 174, P. 277-92.
- Qi, F., Chu, W., Xu, B. 2015. Ozonation of phenacetin in associated with a magnetic catalyst  $CuFe_2O_4$ : the reaction and transformation, Chemical Engineering Journal, Vol. 262, P. 552-562.
- Okpara, EC., Wojuola, OB., Quadri, TW., Banks, CE. 2024. An overview of advanced oxidation processes using copper-based catalytic degradation of organic pollutants in water, Applied Materials Today, Vol. 36, P. 102053.
- Wang, J., Zhuan, R. 2020. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview, Science of The Total Environment, Vol. 701, P. 135023.
- Yosefi, L., Haghghi, M. 2019. Sequential Precipitation Design of p-BiOCl-p- $Mn_3O_4$  Binary Semiconductor Nanoheterojunction with Enhanced Photoactivity for Acid Orange 7 Removal from Water, Ceramics International, Vol. 45, P. 8248-8250.
- Ebrahimi, A., Haghghi, M., Shabani, M. 2024. Design of novel solar-light-induced  $KBi_6O_9/Ag-AgVO_3$  nanophotocatalyst with Ag-bridged Z-scheme charge carriers separation and boosted photo-elimination of hospital effluents, Environmental Pollution, Vol. 346, P. 123584.

- Rabbani, M., Rahimi, R., Abbasi, E. 2017. Synthesis of BiFeO<sub>3</sub> nanostructures via microwave-assisted combustion method and photocatalytic study of it for photoderadation of methyl orange, Journal of Environmental Science Studies, Vol. 2, P. 492-498.
- Esmaeili, M., Haghighi, M., Shabani, M., Gorouhi, N. 2024. Self-assembled nano-disk architecture of broccoli-shaped Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> anchored with Ag-Ag<sub>3</sub>O<sub>4</sub> co-catalyst as 3D/0D solar-light-driven Z-scheme photocatalyst: Textile industry effluents remediation, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 12, P. 11634.
- Yu, Y., Ming, H., He, D., Li, J., Jin, Y., et al. 2023. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based photocatalysts for environmental improvement: Key challenges and advancements, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 11, P. 111243.
- Chankhanittha, T., Komchoo, N., Senasu, T., Piriyanon, J., Youngme, S., et al. 2021. Silver decorated ZnO photocatalyst for effective removal of reactive red azo dye and ofloxacin antibiotic under solar light irradiation, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 626, P. 127034.
- Rahmanifard, R., Abbasi, E., Rabbani, M. 2018. Photodegradation of pollution by dandelion-like of CuO microspheres synthesized by coprecipitation, Journal of Environmental Science Studies, Vol. 3, P. 721-728.
- Bhunia, SK., Jana, NR. 2014. Reduced Graphene Oxide-Silver Nanoparticle Composite as Visible Light Photocatalyst for Degradation of Colorless Endocrine Disruptors, ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 6, P. 20085-20092.
- Di, Paola A., García-Lopez, E., Marci, G., Palmisano, L. 2012. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation, Journal of Hazardous Materials, Vol. 211-212, P. 3-29.
- Sun, H., Liu, S., Liu, S., Wang S. 2014. A comparative study of reduced graphene oxide modified TiO<sub>2</sub>, ZnO and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in visible light photocatalytic/photochemical oxidation of methylene blue, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 146, P. 162-168.
- El-Kemary, M., El-Shamy, H., El-Mehasseb I. 2010. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles, Journal of Luminescence - J luminesc, Vol. 130, P. 2327-2331.
- Feng, L., He, R., Li, H., Wang, J., Chen, S., et al. 2023. An efficient pretreatment method based on AgNPs-doped SnO<sub>2</sub> photocatalyst for the accurate detection of heavy metals in organic-rich water samples, Chemosphere, Vol. 344, P. 140270.
- Kumari, H., Sonia, Chahal S., Suman., Kumar, P., et al. 2023. Photocatalytic Degradation of RB dye via Cerium substituted SnO<sub>2</sub> Photocatalysts, Materials Science and Engineering: B, Vol. 296, P. 116654.
- Kaur, H., Bhatti, HS., Singh, K. 2020. Pr doped SnO<sub>2</sub> nanostructures: Morphology evolution, efficient photocatalysts and fluorescent sensors for the detection of Cd<sup>2+</sup> ions in water, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 388, P. 112144.
- Iqbal, K., Ikram, M., Afzal, M., Ali, S. 2018. Efficient, low-dimensional nanocomposite bilayer CuO/ZnO solar cell at various annealing temperatures, Materials for Renewable and Sustainable Energy, Vol. 7, P. 4.
- Jung, HJ., Koutavarapu, R., Lee, S., Kim, JH., Choi, HC., Choi, MY. 2018. Enhanced photocatalytic activity of Au-doped Au@ZnO core-shell flower-like nanocomposites, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 735, P. 2058-2066.
- Bose, C., Kalpana, D., Paramasivam, T., Ramasamy, S. 2002. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> and Fabrication of Lithium Cell Using Nano-SnO<sub>2</sub>, Journal of Power Sources, Vol. 107, P. 138-41.
- Ristic, M., Ivanda, M., Popovic, S., Music, S. 2002. Dependence of Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> Particle Size on Synthesis Route, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 303.
- Shabani, M., Haghighi, M., Kahforoushan, D., Haghighi, A. 2019. Sono-solvothermal hybrid fabrication of BiOCl-Bi<sub>24</sub>O<sub>31</sub>C<sub>10</sub>/rGO nano-heterostructure photocatalyst with efficient solar-light-driven performance in degradation of fluoroquinolone antibiotics, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 193, P. 335-350.
- Sokhansanj, A., Haghighi, M., Shabani, M. 2024. Developing the novel model for kinetics and mass transfer in sun-light-driven photodegradation of malachite green over Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(50:50) flower-like nanophotocatalyst: Machine and deep-learning algorithms, Process Safety and Environmental Protection, Vol. 184, P. 502-525.
- Lv, X-J., Zhou, S., Huang, X., Wang, C., Fu, W-F. 2016. Photocatalytic overall water splitting promoted by SnO<sub>x</sub>-NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalysts, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 182, P. 220-228.
- Lamba, R., Umar, A., Mehta, SK., Kansal, SK.. 2015. ZnO doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles heterojunction photo-catalyst for environmental remediation, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 653, P. 327-33.

- Acarbas, O., Suvacı, E., Dogan A. 2007. Preparation of nanosized tin oxide (SnO<sub>2</sub>) powder by homogeneous precipitation, *Ceramics International*, Vol. 33, P. 537-542.
- Zhang, B., Tian, Y., Zhang, J., Cai, W. 2010. The FTIR studies on the structural and electrical properties of SnO<sub>2</sub>: F films as a function of hydrofluoric acid concentration, *Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications*, Vol. 4, P.1158-1162.
- He, Y., Zhang, L., Fan, M., Wang, X., Walbridge, ML., et al. 2015. Z-scheme SnO<sub>2</sub>-x/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite as an efficient photocatalyst for dye degradation and photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 137, P. 175-184.
- Cabezuelo, O., Ponce-Gonzalez, LN., Marin, ML., Bosca, F. 2023. A highly efficient supported TiO<sub>2</sub> photocatalyst for wastewater remediation in continuous flow, *Applied Materials Today*, Vol. 35, P. 101947.
- Xu, Z., Zhang, C., Zhang, Y., Gu, Y., An, Y. 2022. BiOCl-based photocatalysts: Synthesis methods, structure, property, application, and perspective, *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 138, P. 109277.
- Nadernia, HA., Haghghi, M., Shabani, M. 2022. Textural/structural evolution of cube/cauliflower-like MgSn(OH)<sub>6</sub> nanophotocatalyst with excellent photocatalytic degradation of toxic dye pollutants, *Ceramics International*, Vol. 48, P. 17385-17399.
- Najafidoust, A., Haghghi, M., Abbasi, Asl E., Bananifard, H. 2019. Sono-solvothermal design of nanostructured flowerlike BiOI photocatalyst over silica-aerogel with enhanced solar-light-driven property for degradation of organic dyes, *Separation and Purification Technology*, Vol. 221, P. 101-113.
- Shabani, M., Haghghi, M., Kahforoushan, D., Heidari, S. 2019. Grain-like bismuth-rich bismuth/bismuth oxychlorides intra-heterojunction: Efficacious solar-light-driven photodegradation of fluoroquinolone antibiotics and 2-level factorial approach, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 96, P. 243-255.