

## Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye Using Zinc Oxide Nanorods/polyacrylonitrile Fibers

Leyla Alizadeh Asl, Morasae Samadi\*

Department of Physical Chemistry and Nanochemistry, Faculty of Chemistry, Alzahra University, P.O. Box: 19938-93973, Tehran, Iran

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 17-07-2023

Accepted: 30-09-2023

Available online: 29-11-2023

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

**DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.3.3.6**

### Keywords:

Electrospinning

Photocatalyst

Nanocomposite

Semiconductor

Flexible membrane

Polyacrylonitrile

### ABSTRACT

*In this research, zinc oxide (ZnO) nanorods were grown by chemical bath deposition method on two types of electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofibers for photocatalytic decomposition of methyl orange dye. Various structures of ZnO were investigated to achieve the maximum rate of photocatalytic degradation by adjusting the growth variables of nanorods, including growth time, concentration of growth solution, and growth substrate, using the design of Expert (DOE) technique. The X-ray diffraction (XRD) pattern of the sample confirmed the wurtzite crystal structure, and diffuse reflectance spectroscopy (DRS) analysis showed an energy gap of 3.2 eV for ZnO. Also, the optimized sample with a growth time of 10 hours and a concentration of 62.5 mM of zinc nitrate and hexamethylenetetramine (HMTA) showed a decomposition rate constant ( $k$ ) of  $0.0038 \text{ min}^{-1}$ . Flexibility, quick and convenient recovery of photocatalyst from treated wastewater, and easy and cheap synthesis method promise the operational applications of the synthesized samples.*

\*Corresponding author: \* [m.samadi@alzahra.ac.ir](mailto:m.samadi@alzahra.ac.ir)





## تجزیه کاتالیزوری نوری رنگزای متیل اورانژ با استفاده از نانومیله‌های روی اکسید/الیاف پلی آکریلو نیتریل

لیلا علیزاده اصل<sup>۱</sup>، مرصع صمدی‌امین<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس ارشد، گروه شیمی فیزیک و نانو، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران صندوق پستی: ۹۳۹۷۳-۱۹۹۳۸

۲- استادیار، گروه شیمی فیزیک و نانو، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران، صندوق پستی: ۹۳۹۷۳-۱۹۹۳۸

### چکیده

در این پژوهش نانومیله‌های روی اکسید (ZnO) با روش رسوب‌دهی حمام شیمیایی بر روی دو نوع از نانو الیاف الکتروریسی شده پلی آکریلو نیتریل (PAN) به منظور تجزیه کاتالیزوری نوری رنگزای متیل اورانژ (MO) رشد داده شد. به منظور دستیابی به بالاترین سرعت تجزیه کاتالیزوری نوری ساختارهای مختلفی از ZnO با تغییر مشخصه‌های رشد نانومیله‌ها از جمله زمان رشد، غلظت محلول رشد و زیر لایه رشد با استفاده از طراحی آزمایش‌ها به روش Design of Expert (DOE) مورد بررسی قرار گرفت. الگوی پرتو ایکس (XRD) ساختار بلوری ورتسایت و آنالیز طیف‌سنجی بازتابی نفوذی (DRS) شکاف انرژی  $3.2\text{ eV}$  را برای ZnO نشان داد. همچنین نمونه بهینه‌سازی شده با زمان رشد ۱۰ ساعت و غلظت  $62.5$  میلی‌مولار از محلول رشد روی نیترات و هگزا متیلن تتراآمین (HMTA)، ثابت سرعت تجزیه  $0.0038\text{ min}^{-1}$  را نشان داد. انعطاف‌پذیری، بازیابی سریع و راحت کاتالیزور نوری از پساب تصفیه‌شده، همچنین سنتز آسان و ارزان نوید بخش کاربردهای عملیاتی نمونه‌های سنتز شده است.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۴/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۷/۸

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۹/۸

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.3.3.6

### واژه‌های کلیدی:

الکتروریسی

روی اکسید

کاتالیزور نوری

نانو کامپوزیت

نیمه هادی

پلی آکریلو نیتریل



## ۱- مقدمه

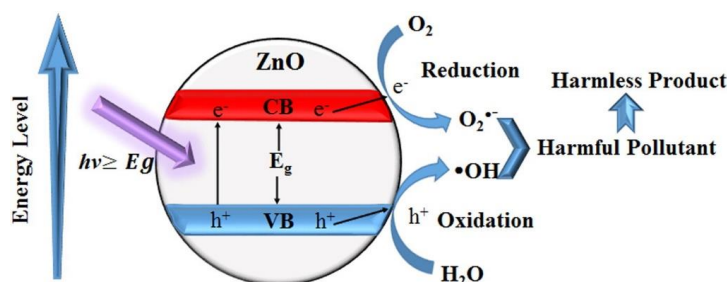
افزایش فعالیت‌های صنعتی و رشد جمعیت جهان منجر به تخلیه آلاینده‌های انسانی و صنعتی در جریان‌های آب شده است. تخلیه آلاینده‌های نوظهور از جمله مواد شیمیایی سنتز شده مانند مواد رنگزای آلی، نگرانی‌هایی را در مورد سلامت عمومی جهانی ایجاد می‌کند، زیرا روش‌های مرسوم تصفیه فاضلاب در حذف آنها کافی نیستند و در نتیجه بحران‌های زیست محیطی ایجاد می‌کنند (۱، ۲). توسعه فرآیندهای اکسایش پیشرفته (AOPs) نوید تصفیه کارآمد برای حذف این مواد را می‌دهد (۳). در میان روش‌های اکسایش پیشرفته، فرآیند کاتالیزوری نوری ناهمگن<sup>۱</sup> به دلیل هزینه کم و تجزیه کامل آلاینده‌های آلی، نوید بخش و امیدوار کننده است (۴).

کاتالیزور نوری ناهمگن مبتنی بر نانومواد نیمه‌هادی به دلیل سادگی و ارزانی توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. از مزایای استفاده از کاتالیزورهای نوری برای تصفیه آب می‌توان به سازگاری با محیط زیست و قابلیت استفاده مجدد اشاره کرد. همچنین، برخلاف روش‌های متداول تصفیه فاضلاب، هیچ‌گونه آلودگی ثانویه ایجاد نمی‌کنند (۵، ۶). اصول کلی فرآیند کاتالیزوری نوری به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است (۷، ۸). واکنش کاتالیزوری نوری در یک نیمه‌هادی زمانی آغاز می‌شود که الکترون‌های موجود در تراز ظرفیت (VB) توسط تابش نور با انرژی برابر یا بزرگتر از شکاف نواری نیمه‌هادی برانگیخته شوند و به نوار رسانایی (CB) انتقال یابند که موجب ایجاد حفره‌ها در VB می‌شود. تولید جفت‌های الکترون-حفره ( $e^-h^+$ ) و انتقال آنها به سطح ماده کاتالیزور نوری موجب تولید گونه‌های فعال اکسیژنی برای تخریب مواد آلی می‌شود. به این صورت که حفره‌ها در واکنش با آب ( $H_2O$ ) یا یون‌های هیدروکسیل ( $-OH$ ) جذب شده روی سطح نیمه‌هادی تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ( $OH^\bullet$ ) و الکترون‌ها در واکنش با اکسیژن

( $O_2$ ) تولید رادیکال‌های سوپراکسید ( $^{\bullet}O_2^-$ ) می‌کنند. در نتیجه تجزیه کاتالیزوری نوری مواد آلی با واکنش آنها با رادیکال‌های  $^{\bullet}OH$  و  $^{\bullet}O_2^-$  و همچنین زوج  $e^-h^+$  رخ می‌دهد (۹، ۱۰). طرح شماتیک از تولید جفت‌های  $e^-h^+$  و انتقال آنها به سطح ماده کاتالیزور نوری برای تولید رادیکال‌های  $^{\bullet}OH$  و  $^{\bullet}O_2^-$  در شکل ۱ نشان داده شده است (۵).

نانوساختارهای اکسید روی (ZnO) با پتانسیل الکتروشیمیایی مناسب ترازهای ظرفیت (VB) و هدایت (CB) می‌توانند گزینه مناسبی در واکنش‌های کاتالیزوری نوری باشند (۵). همچنین روش سنتز ارزان، فراوانی عنصری و تنوع رشد نانوساختارهای با ریخت‌های متعدد از جمله دیگر مزیت‌های این ماده است (۱۱). ZnO یک نیم‌رسانای اکسید فلزی با شکاف انرژی ۳،۳ eV است که ساختار بلوری شش گوشه ورتزیت از نظر ترمودینامیکی نسبت به بقیه پایدارتر است (۱۲). همچنین، روی اکسید از نظر عنصری فراوان و کم هزینه است که این اکسید فلزی را به یک کاندید ایده آل برای کاربردهای عملی تبدیل می‌کند (۱۳). نانوساختارهای یک بعدی (1D) اکسید روی در تجزیه کاتالیزوری نوری مواد رنگزا در مقایسه با نانوساختارهای صفر بعدی (0D) و دو بعدی (2D) مطلوب‌تر هستند که آنها را به عنوان یک جهت تحقیقاتی برای آینده و کاربرد تجاری امیدوارکننده می‌سازد (۱۴). از جمله استدلال‌های پژوهشگران در برتری ساختارهای یک بعدی اکسید روی در تجزیه کاتالیزوری نوری مساحت سطح بالای آنها است که موجب جذب موثر مولکول‌های مواد رنگزا بر روی سطح کاتالیزور نوری می‌شود (۱۵، ۱۴). همچنین جدایش موثر زوج الکترون-حفره و جذب نور بیشتر که نقش موثری در افزایش فعالیت کاتالیزوری نوری دارد، از جمله مزایای نانوساختارهای 1D ZnO است (۱۸-۱۵).

## 1- Heterogeneous photocatalysis



شکل ۱: طرح‌واره تشکیل حامل‌های بار ( $e^-h^+$ ) و تخریب کاتالیزوری نوری آلاینده در سطح نانوساختار ZnO (۵).

Figure 1: Schematic illustration of  $e^-h^+$  pair generation and reactive oxygen species, including  $^{\bullet}O_2^-$  and  $^{\bullet}OH$  formation, for photocatalytic degradation of pollutants on the ZnO surface (5).

دو محلول پلیمری ۱۶ و ۱۸ درصد وزنی در مخزن سرنگی دستگاه قرار داده شد و به مدت شش ساعت الکترورسی انجام شد.

### ۳-۲- سنتز نانومیله‌های ZnO

سنتز نانومیله‌های روی اکسید شامل دو مرحله ایجاد مراکز رشد با روش لایه‌نشانی غوطه‌وری<sup>۱</sup> و سپس رشد نانومیله‌ها به روش رسوب‌دهی حمام شیمیایی (CBD)<sup>۲</sup> است که در ادامه آمده است.

### ۳-۲-۱- ایجاد مراکز رشد اکسید روی بر روی الیاف الکترورسی

در این پژوهش به منظور رشد نانومیله‌های اکسید روی ابتدا هسته‌ها و مراکز رشد آن‌ها بر روی الیاف الکترورسی با استفاده از روش غوطه‌ورسازی، از پیش ماده استات روی با غلظت ۵ میلی‌مولار در حلال اتانول مطلق با حجم ۶۰ میلی‌لیتر استفاده شد. به منظور تهیه محلولی شفاف و همگن، درب ظرف بسته و به مدت یک ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت پیش از استفاده در دمای اتاق نگهداری شد. به منظور ایجاد مراکز رشد، الیاف الکترورسی شده در اندازه ۱ در ۴ سانتی‌متر بریده شده و در این محلول پنج بار و هر بار به مدت دو دقیقه لایه‌نشانی غوطه‌وری انجام داده شد. سپس به منظور بلوری شدن مراکز رشد و همچنین ایجاد پیوند قوی‌تر با سطح الیاف پلیمری، نمونه‌ها در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت پخت شدند تا برای رشد نانومیله‌ها آماده شوند.

### ۳-۲-۲- رشد نانومیله‌های روی اکسید

برای بهینه‌سازی رشد نانومیله‌های روی اکسید به روش رسوب‌دهی حمام شیمیایی از طراحی آزمایش‌ها به روش Design of Expert استفاده شد. مشخصه‌های متغیر عبارتند از نوع زیر لایه پلیمری (۱۶ و ۱۸ درصد)، مدت زمان رشد (۲،۵، ۱۰ و ۱۲ ساعت) و غلظت محلول رشد که حاوی مقادیر مساوی از روی نیترات و HMTA (۲،۵)، ۶۲،۵ و ۱۰۰ میلی‌مولار) بود. ۱۸ آزمایش طبق جدول ۱ طراحی و انجام شد. به طور کلی، برای تهیه محلول رشد مقادیر مناسب از روی نیترات و HMTA توزین شد و هرکدام به صورت جداگانه در بشرهای ۱۰۰ میلی‌لیتر همراه با ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه به مدت ۵ دقیقه برای همگن شدن در دمای محیط هم‌زده شدند. سپس هر دو بشر با هم مخلوط شده و همراه آب دیونیزه به حجم ۶۰ میلی‌لیتر رسانده شد و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای محیط بر روی استیرر هم‌زده شد. سپس این محلول رشد داخل ظرف شیشه‌ای دردار ریخته شد و نانوالیاف حاوی مراکز رشد اکسید روی به صورت معلق داخل ظرف

امروزه یکی از چالش‌های مورد بررسی در زمینه تصفیه کاتالیزوری نوری پساب، بازیابی ماده کاتالیزور نوری از آب تمیز است (۱۹، ۲۰). تثبیت روی نگه‌دارنده‌های جامد می‌تواند از بازیابی پرهزینه و ناکارآمد پس از فرآیند کاتالیزوری نوری جلوگیری کند و همچنین نوبت بخش کاربرد تصفیه کاتالیزوری نوری در مقیاس صنعتی و وسیع است (۲۱). در این راستا زیر لایه‌های مختلفی برای تثبیت ماده کاتالیزور نوری بر روی آن به منظور جدایش راحت‌تر پیشنهاد شده است. از جمله خصوصیات مهم زیر لایه عبارتند از پایداری شیمیایی در مدت انجام واکنش کاتالیزوری نوری، حلالیت کم در آب، سمیت کم، قیمت ارزان، انعطاف‌پذیری به منظور امکان نصب بر روی سطوح منحنی و مساحت سطح بالا را بیان کرد (۲۳، ۲۴). امروزه روش الکترورسی به عنوان یکی از روش‌های جذاب برای تهیه زیرلایه جامد از نانوالیاف در نظر گرفته شده است. با توجه به اینکه الکترورسی روشی ساده، قابل کنترل، ارزان، و قابلیت تولید نانوالیاف از طیف وسیعی از مواد را دارد، روشی مناسب برای تولید زیرلایه با سطح وسیع و تخلخل بالا برای تثبیت مواد کاتالیزور نوری است (۲۴). در این پژوهش الیاف پلی‌آکریلو نیتریل (PAN) که دارای خواصی از جمله چگالی کم، پایداری حرارتی و استحکام مکانیکی بالا هستند با روش الکترورسی سنتز شدند. سپس نانومیله‌های اکسید روی با روش شیمیایی تر بر روی این زیر لایه پلیمری متخلخل و انعطاف‌پذیر رشد داده شد. برای دستیابی بالاترین سرعت تجزیه کاتالیزوری نوری رنگزای متیل اورانژ به عنوان مدل آلاینده آلی مورد بررسی قرار گرفت و مشخصه‌های سنتز نانومیله‌های اکسید روی براساس سرعت تجزیه MO بهینه‌سازی شد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی

پلی‌آکریلونیتریل (PAN) با  $M_w=100000$  و دی‌متیل فرمامید ۹۸ درصد (DMF)، از شرکت Merck خریداری شد. استات روی دو آب (Zn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)، نیترات روی شش آب (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)، هگزا متیلن تترا آمین (HMTA) و رنگزای متیل اورانژ از شرکت Sigma Aldrich خریداری شد. اتانل مطلق نیز از شرکت بیدستان تهیه شد.

### ۲-۲- ساخت الیاف الکترورسی PAN

ابتدا دو محلول پلیمری با غلظت ۱۶ و ۱۸ درصد وزنی از پلیمر PAN در حلال دی‌متیل فرم‌آمید تهیه شد. برای ساخت الیاف آن‌ها پارامترهای الکترورسی از جمله نرخ جریان، فاصله نوک سوزن تا جمع‌کننده و ولتاژ به ترتیب ۱ میلی‌لیتر بر ساعت، ۱۱ سانتی‌متر و ۱۶ کیلو ولت برای دستیابی به الیاف بدون دانه و یکنواخت تنظیم شد. سپس

1- Dipcoating

2- Chemical bath deposition

$$\ln(C_0/C) = kt \quad (1)$$

که در آن  $C_0$  و  $C_t$ ، غلظت اولیه محلول رنگی و غلظت محلول رنگی در زمان  $t$  و  $k$  سرعت تجزیه کاتالیزوری نوری است.

## ۲-۵- دستگاه‌های آنالیز

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) توسط دستگاه مدل Vega3 LMU محصول شرکت TESCAN ساخت کشور چک گرفته شدند. آنالیز طیف‌سنجی بازتابی نفوذی (DRS) توسط دستگاه طیف‌سنج فرابنفش شرکت Shimadzu مدل UV-2600i انجام شد. آنالیز تجزیه گرم‌اوزنی (TGA) توسط دستگاه SDT Q600 مدل Ultima-IV محصول شرکت Rigaku ساخت کشور ژاپن انجام شد. طیف‌های جذبی UV-Vis توسط دستگاه Perkin-Elmer Lambda 35 گرفته شدند.

محلول رشد قرار داده شد. درب ظرف با نوار تفلون محکم بسته شد. سپس به مدت زمان‌های ذکر شده در جدول ۱ و در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد.

## ۲-۴- بررسی خواص کاتالیزوری نوری

به منظور حذف رنگزای متیل اورانژ از محیط‌های آبی، تعداد ۳ عدد نانوالیاف حاوی نانومیله‌های اکسید روی با سایز ۱ در ۴ سانتی‌متر در ۳۰ میلی‌لیتر از محلول رنگزا با غلظت  $6 \times 10^{-5}$  مولار قرار گرفت. سپس در معرض تابش لامپ فرابنفش (UV) با توان ۳۰ وات و در فاصله ۳۰ سانتی‌متری قرار گرفت. جذب محلول رنگزای متیل اورانژ در فواصل زمانی مشخص توسط دستگاه UV-Visible بررسی شد. بیشینه پیک جذب برای رنگزای متیل اورانژ در ۴۶۴ نانومتر بررسی شد و تغییرات شدت آن معیار تغییر غلظت رنگزا قرار گرفت. برای مقایسه سرعت تجزیه کاتالیزوری نوری ( $k$ ) نمونه‌های مختلف از رابطه ۱ استفاده شد (۲۵).

جدول ۱: طراحی آزمایش‌ها به روش DOE برای رشد بهینه نانومیله‌های اکسید روی بر روی الیاف الکترونیسی پلیمری.

Table 1: Design of experiments by DOE method for optimal growth of zinc oxide nanorods on polymer electrospun fibers.

Sample number	Percentage of polymer fibers (%)	Growth time (hours)	Growth solution concentration (mM)
1	18	2.5	25
2	18	10	25
3	18	12	25
4	16	10	25
5	16	2.5	25
6	16	12	25
7	18	2.5	62.5
8	18	10	62.5
9	18	12	62.5
10	16	2.5	62.5
11	18	2.5	100
12	16	10	62.5
13	16	2.5	100
14	16	12	62.5
15	16	10	100
16	16	12	100
17	18	10	100
18	18	12	100

## ۳- نتایج و بحث

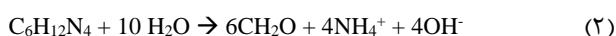
## ۳-۱- مشخصه‌یابی

## ۳-۱-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های مختلف براساس جدول ۱ در شکل ۲ نشان داده شده است. بررسی تصاویر نشان می‌دهد که به ازای زمان رشد ۲٫۵ ساعت، طول نانومیله‌ها کمتر از زمان رشد ۱۰ ساعت بود. اما از ۱۰ ساعت به ۱۲ ساعت افزایش در طول نانومیله‌ها مشاهده نشد. همچنین غلظت اولیه ۲۵ میلی‌مولار کافی نبوده و با افزایش غلظت به ۶۲٫۵ میلی‌مولار نانومیله‌ها به طور یکنواخت و منظم‌تری سطح الیاف را پوشاندند اما با افزایش غلظت محلول رشد با مقدار ۱۰۰ میلی‌مولار نظم و تراکم نانومیله‌ها بهم ریخته و به شکل غیرمتمرکز رشد کردند. همچنین افزایش درصد پلیمر در محلول الکترورسی تاثیر محسوس بر قطر الیاف الکترورسی نداشته است. با توجه به ریخت‌شناسی نمونه‌ها و چگالی و میزان انباشتگی نانومیله‌های اکسید روی بر روی الیاف الکترورسی شده و اینکه ارتباط مستقیم در میزان تخریب کاتالیزوری نوری مواد آلی با مقدار کاتالیزور نوری وجود دارد (۶)، لذا نمونه‌هایی که در شکل SEM میزان بیشتری ZnO داشتند برای بررسی تخریب متیل اورانژ انتخاب شدند. از این رو نمونه‌های ۸، ۹، ۱۲، ۱۶ و ۱۷ انتخاب شدند و در ادامه با این ۵ نمونه خواص کاتالیزوری نوری بررسی شدند. همچنین شکل ۳ a عکس واقعی نمونه شماره ۸ را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده خاصیت انعطاف‌پذیری و شکل‌پذیری نمونه‌ها است.

در مورد سازوکار تشکیل نانومیله‌ها باید به واکنش‌های شیمیایی

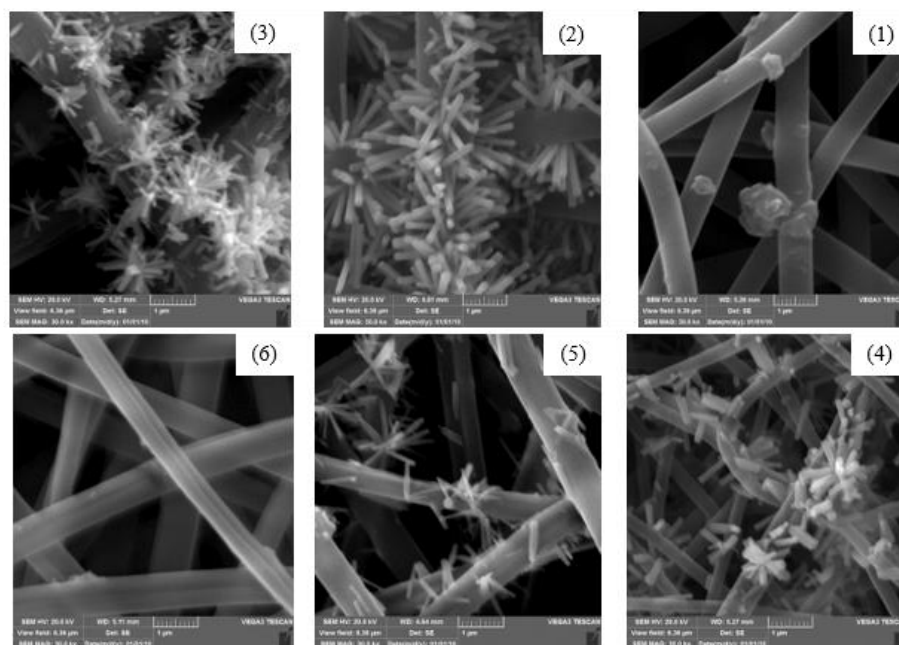
که رخ داده است تا نانومیله‌ها شکل بگیرند اشاره کرد. ابتدا نیترات روی در محلول آبکی به  $Zn^{2+}$  و  $NO_3^-$  تفکیک شده و از طرف دیگر HMTA در محلول آبکی آبکافت شده و بر طبق واکنش ۲ تولید  $OH^-$  می‌کند (۲۸-۲۶). سپس یون  $Zn^{2+}$  با  $OH^-$  واکنش داده و رسوب اکسید روی طبق واکنش ۳ ایجاد می‌شود.



لایه حاوی مراکز رشد که متشکل از بلورهای اکسید روی است موجب هسته‌زایی ناهمگن بر روی بستر شده است. همچنین در مقالات اشاره شده است که HMTA علاوه بر اینکه نقش تولید  $OH^-$  را دارد به عنوان عامل پوشاننده<sup>۱</sup> یا کیلیت‌ساز<sup>۲</sup> نیز عمل می‌کند (۲۷). HMTA می‌تواند با دو مکانیسم به سطوح بلوری ZnO غیرقطبی متصل شده و موجب رشد ناهمسان‌گرد ZnO در امتداد محور c و رشد یک بعدی نانومیله‌ها شود. در این حالت یک پیوند کووالانسی داتیو بین اتم‌های اهداکننده N در HMTA با  $Zn^{2+}$  برقرار شده و یا یک پیوند هیدروژنی بین کاتیون‌های آمونیم در HMTA و  $O^{2-}$  در اکسید روی ایجاد می‌شود. هر یک از آنها اثر بازدارنده فضایی دارند و از رشد جانبی به طور صفحه‌ای جلوگیری کرده و موجب رشد ناهمسان‌گرد یک بعدی می‌شود.

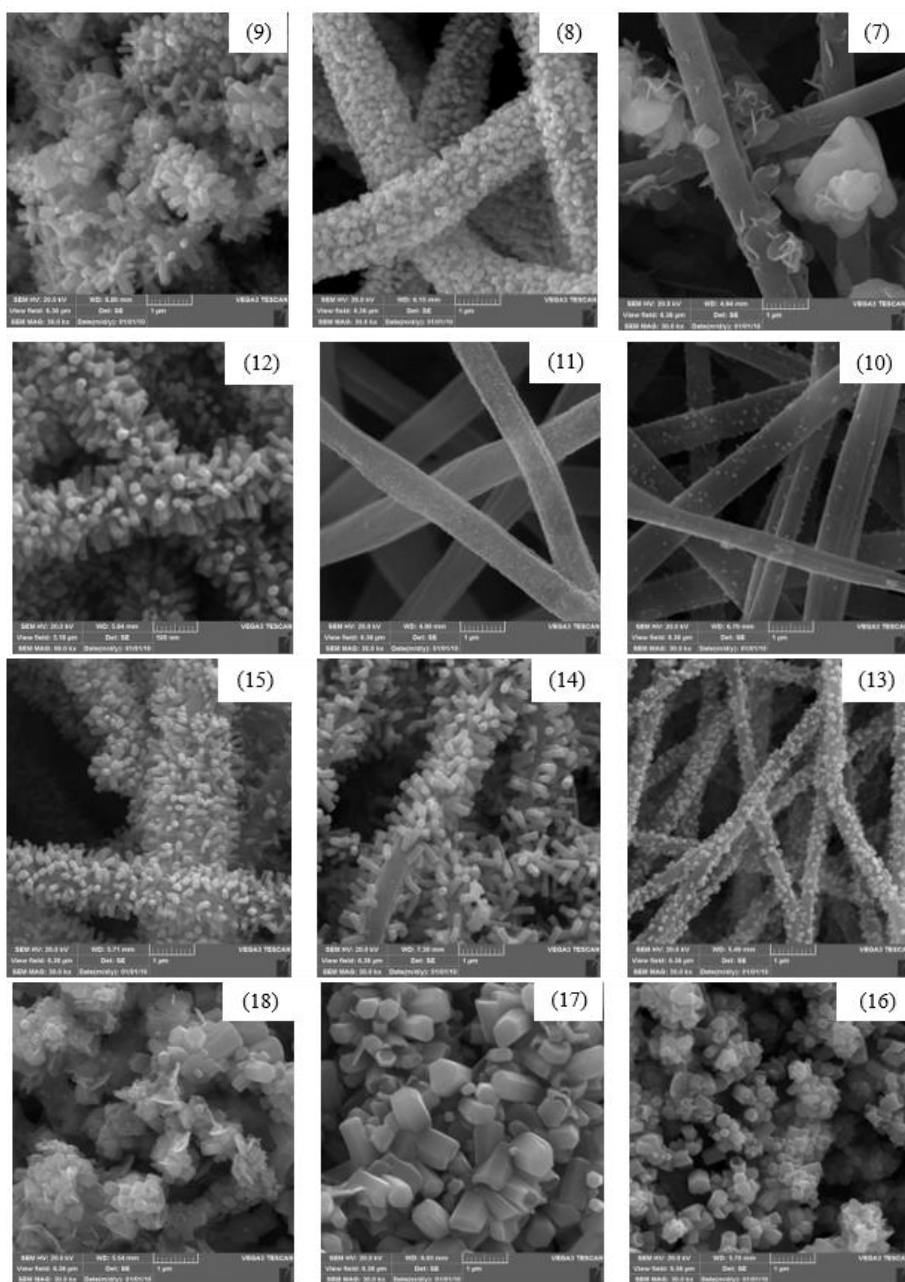
1- Capping agency

2- Chelating molecule



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها بر اساس شماره‌گذاری جدول ۱.

Figure 2: SEM images of the samples based on the numbering in Table 1.



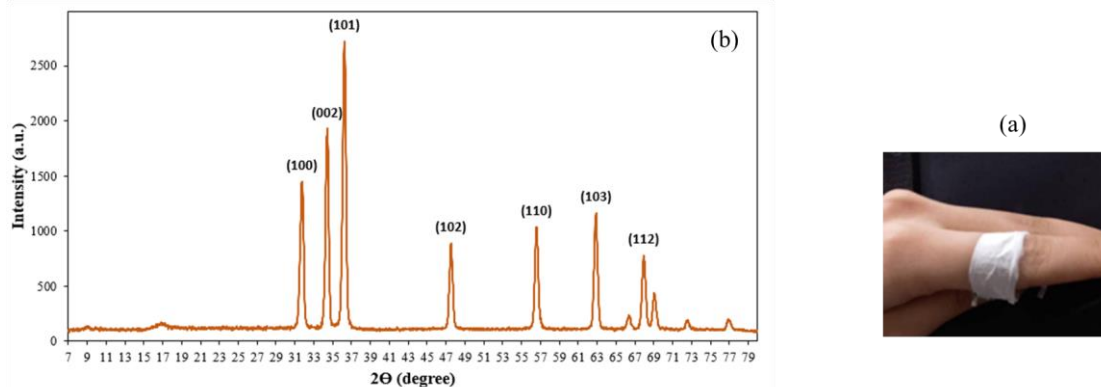
شکل ۲: ادامه.

Figure 2: Continue.

اکسید روی با فاز ورتسایت و ساختار شبکه هگزگونال است که با مقادیر گزارش شده در مقالات و با کارت استاندارد JCPDS no.01-087-0713 مطابقت دارد (۲۹، ۳۰). با توجه به رشد ناهمسان‌گرد نانومیله‌ها و دمای سنتز ۹۰ درجه سانتی‌گراد ساختارهای بلوری اکسید روی شکل می‌گیرد (۳۱).

### ۳-۱-۲- تحلیل پراش پرتو ایکس

شکل ۳ b الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ۸ را نشان می‌دهد. دلیل انتخاب این نمونه خاصیت کاتالیزوری نوری بالاتر آن نسبت به بقیه نمونه‌ها است که در بخش ۳-۲ در مورد آن بحث خواهد شد. همانطور که در شکل مشخص شده، پیک‌های مشخصه (۱۰۱)، (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۲)، (۱۰۳)، (۱۱۰) و (۱۱۲) مربوط به ساختار



شکل ۳: (a) خاصیت ارتجاعی نمونه شماره ۸ و (b) الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه شماره ۸.

Figure 3: a) Elasticity of sample number 8 and b) diffraction pattern of sample number 8.

### ۴-۱-۴- آزمون تجزیه گرماوزن سنجی

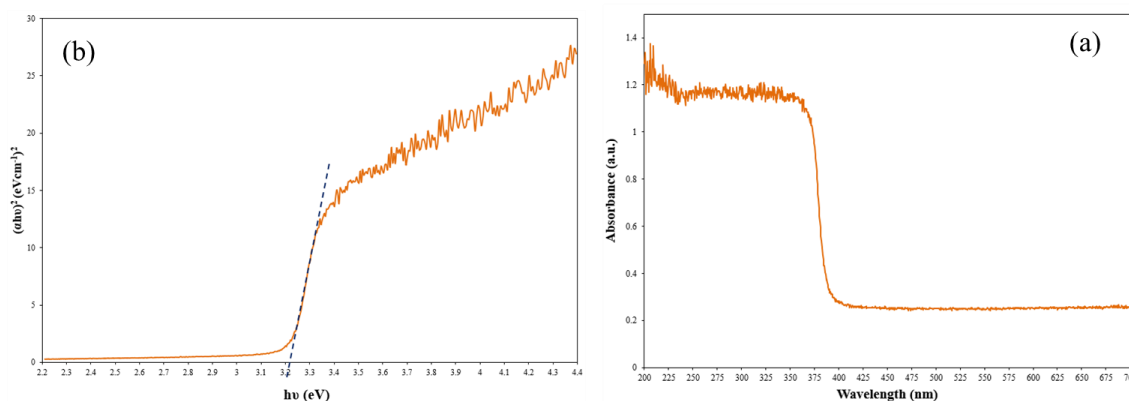
تجزیه گرمایی الیاف الکترورسی شده و الیاف حاوی نانومیله‌های اکسید روی تحت محیط هوا در محدوده دمایی ۷۰۰-۲۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد که نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است. کاهش وزن چشمگیر نانوالیاف خالی از دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد شروع می‌شود و در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۹۷ درصد از آن کامل از بین می‌رود که ناشی از تخریب زنجیره کربن-کربن در رشته‌های پلیمر PAN است (۳۱). در مقایسه، نمودار الیاف حاوی نانومیله‌های اکسید روی تا دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد ۵۹ درصد از وزن آن کاهش می‌یابد. اختلاف وزنی در نمودارهای TGA الیاف الکترورسی شده و الیاف حاوی نانومیله‌های اکسید روی نشان‌دهنده ۳۸,۱۱ درصد وزنی ZnO بر روی الیاف است.

### ۳-۱-۳- تحلیل طیف‌سنجی بازتابی نفوذی

شکل a ۴ طیف جذبی را که توسط آنالیز بازتاب عبوری به دست آمده برای نمونه شماره ۸ را نشان می‌دهد. لبه جذب نانومیله‌های تشکیل شده اکسید روی تقریباً در طول موج ۳۹۰ نانومتر قرار گرفته است. همچنین شکل b ۴ نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  را نشان می‌دهد که بر طبق رابطه ۲ در ناحیه خطی با رسم یک خط مماس تعیین کننده مقدار شکاف انرژی نانومیله‌های اکسید روی است (۲۵).

$$h\nu = K(h\nu - E_g)^{1/2}\alpha \quad (2)$$

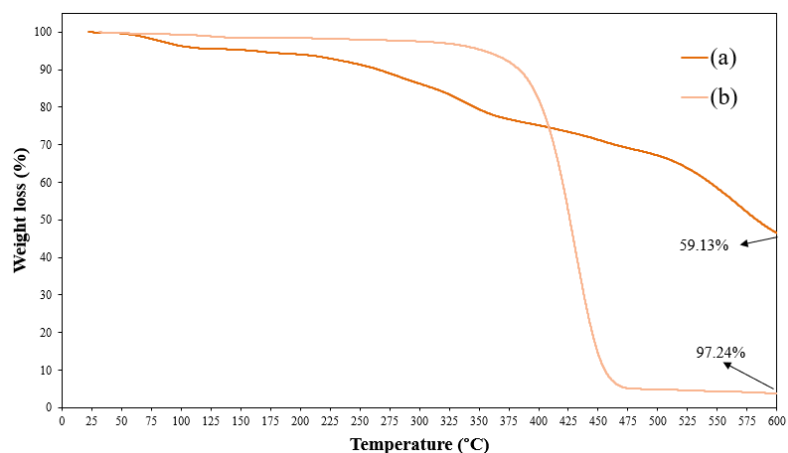
که  $\alpha$  ضریب جذب نوری،  $h\nu$  انرژی فوتون فرودی،  $K$  یک عدد ثابت و  $E_g$  شکاف انرژی نوری نمونه است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار شکاف انرژی نوری نانومیله‌های اکسید روی تقریباً حدود ۳,۲ eV است که با نتایج مقالات گزارش شده مشابهت دارد (۳۲).



شکل ۴: (a) طیف جذب و (b) نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای نمونه نانومیله‌های اکسید روی بر روی الیاف الکترورسی PAN.

Figure 3: a) Absorption spectrum and b) plot of  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  for the sample of zinc oxide nanorods on PAN electrospun fibers.





شکل ۵: (a) نمودار تجزیه گرمائزنی برای نمونه نانومیله‌های رشد یافته بر روی الیاف PAN و (b) الیاف PAN.

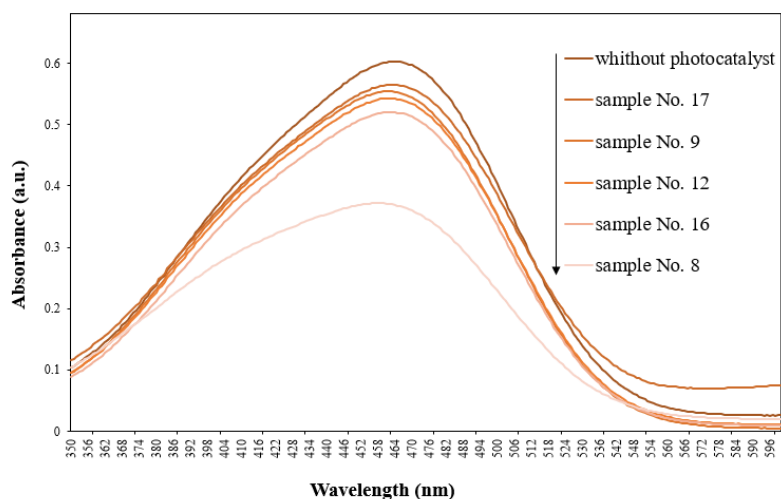
Figure 4: a) Thermogravimetric analysis for the sample of nanorods grown on PAN fibers and b) PAN fibers.

است. در نتیجه رشد نانومیله‌ها بر روی الیاف پلیمری ۱۸ درصد با زمان رشد ۱۰ ساعت و غلظت ۰.۰۶۲ میلی مولار شرایط بهینه برای رشد نمونه با بالاترین خاصیت کاتالیزوری نوری است. همچنین با توجه به اینکه وزن الیاف ۱ در ۴ حدود ۰.۱۱۵ گرم است و سه عدد از این نمونه‌ها برای تخریب رنگ‌زا در محلول قرار می‌گیرد و همچنین با توجه به داده‌های TGA که نشان داد ۳۸.۱۱ درصد وزنی ZnO روی الیاف رشد کرده است، حدود ۰.۱ گرم اکسید روی در تجزیه کاتالیزوری نوری نقش دارد.

## ۲-۳- بررسی تخریب کاتالیزوری نوری

### ۲-۳-۱- مقایسه نمونه‌های مختلف

به منظور بررسی خاصیت کاتالیزوری نوری، نمونه‌های شماره ۸، ۹، ۱۲، ۱۶ و ۱۷ در محلول رنگزای متیل اورانژ قرار گرفت و به مدت ۱.۵ ساعت تحت تابش نور فرابنفش قرار داده شد. سپس طیف جذب رنگ‌زا بررسی شد. نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل و مقایسه محلول اولیه رنگ‌زا، نمونه شماره ۸ کاهش شدت پیک جذبی در ۴۶۴ نانومتر بیشتری داشته است که نشان دهنده سرعت بالاتر تجزیه کاتالیزوری نوری این نمونه در مقایسه با دیگر نمونه‌ها



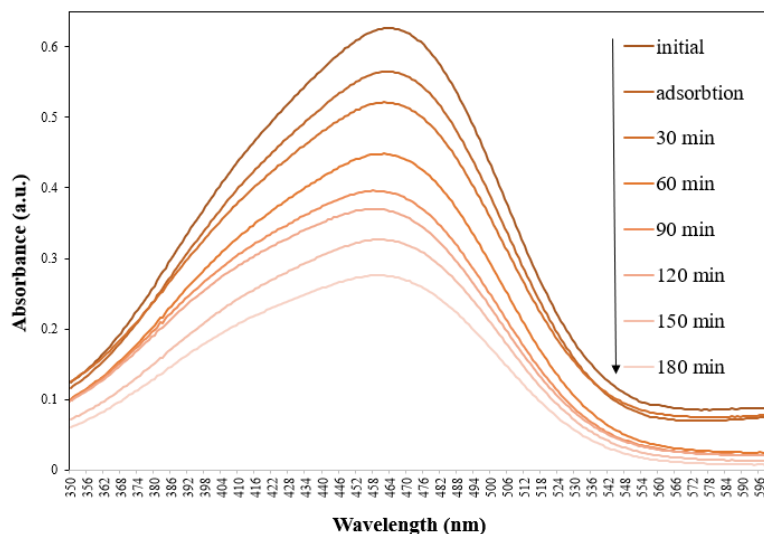
شکل ۶: طیف‌های جذبی محلول متیل اورانژ در حضور کاتالیزورهای نوری مختلف بعد از مدت زمان ۱.۵ ساعت تابش نور فرابنفش.

Figure 6: Absorption spectra of methyl orange solution in the presence of different photocatalysts after a period of 1.5 hours of ultraviolet light irradiation

## ۲-۲-۳- بررسی سینتیک

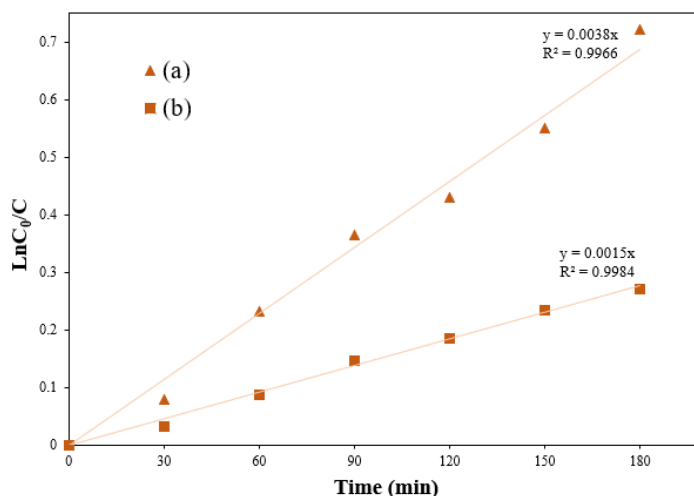
برای بررسی سرعت واکنش کاتالیزوری نوری و به دست آوردن  $k$  نمونه بهینه شماره ۸ که بیشترین میزان تخریب را داشت، انتخاب شد. تست کاتالیزوری نوری برای مدت زمان ۱۸۰ دقیقه انجام شد و نمونه‌گیری از محلول رنگزا برای بررسی طیف جذب آن هر ۳۰ دقیقه اندازه‌گیری شد. شکل ۷ نمودار کاهش جذب رنگزای متیل اورانژ توسط نمونه

شماره ۸ را نشان می‌دهد. برای به دست آوردن ثابت سرعت کاتالیزوری نوری از رابطه ۱، نمودار  $\ln(C_0/C)$  برحسب زمان رسم شد و نتایج آن برای نمونه ۸ و همچنین تجزیه رنگزا بدون حضور نمونه (تجزیه نوری) در شکل ۸ نشان داده شده است. نرخ سرعت تجزیه از شیب نمودار در تجزیه نوری مقدار  $0.0015 \text{ min}^{-1}$  و برای تجزیه کاتالیزوری نوری توسط نمونه بهینه شماره ۸ برابر  $0.0038 \text{ min}^{-1}$  می‌باشد.



شکل ۷: نمودار کاهش جذب رنگزای متیل اورانژ توسط نمونه شماره ۸ در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه تحت تابش فرابنفش.

Figure 6: The graph of reduction of absorption of methyl orange dye by sample number 8 during 180 minutes under ultraviolet radiation



شکل ۸: نمودار  $\ln(C_0/C)$  برحسب زمان برای (a) تجزیه متیل اورانژ در حضور نمونه ۸ و (b) تجزیه نوری.

Figure 7: Plot of  $\ln(C_0/C)$  versus time for a) decomposition of methyl orange in the presence of sample 8 and b) photolysis

کاملاً یکنواخت سطح الیاف را پوشانده بودند. همچنین بررسی سینتیک تجزیه متیل اورانژ ثابت سرعت تجزیه کاتالیزوری نوری  $0.038 \text{ min}^{-1}$  را نشان داد. بنابراین نمونه بهینه خواص کاتالیزوری نوری خوبی از خود نشان داد و با توجه به اینکه کاتالیزور نوری خاصیت انعطاف‌پذیری مناسبی دارد، می‌تواند برای کاربرد در پساب صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از دانشگاه الزهرا برای حمایت از این پروژه تحقیقاتی ابراز می‌دارند. همچنین از خانم غزاله اصغری برای تهیه الیاف الکتروسیسی شده پلیمری صمیمانه تشکر می‌کنیم.

#### تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانومیمله‌های اکسید روی بر روی الیاف الکتروسیسی PAN با دو غلظت متفاوت سنتز شد. افزایش غلظت محلول پلیمری در فرایند الکتروسیسی سبب افزایش گرانبوی و افزایش زنجیرهای پلیمری در محلول شده و خواص مکانیکی مناسب‌تری برای رشد ایجاد کرد. برای رشد نانومیمله‌ها ابتدا با روش لایه نشانی غوطه‌وری مراکز رشد بر روی الیاف PAN ایجاد و سپس با روش رسوب‌دهی حمام شیمیایی و تغییر پارامترهای سنتز نانومیمله‌ها رشد داده شدند. اثر مدت زمان رشد و همچنین غلظت محلول رشد با استفاده از طراحی آزمایش بررسی شد و نمونه‌هایی که در تصاویر SEM دانسیته بیشتری از ZnO در آن‌ها رشد کرده بود برای بررسی خواص کاتالیزوری نوری انتخاب شد. تجزیه رنگزای متیل اورانژ به عنوان نمونه‌ای از یک آلاینده آلی انتخاب شد و نمونه با پارامتر رشد الیاف ۱۸ درصد، زمان رشد ۱۰ ساعت و غلظت محلول رشد ۶۲٫۵ میلی‌مولار بیشترین سرعت تخریب را از خود نشان داد. در این نمونه نانومیمله‌هایی با طول حدود ۲۷۵ نانومتر و قطر ۷۰ نانومتر به طور

#### ۵- مراجع

- Ahmad HA, Ahmad S, Cui Q, Wang Z, Wei H, Chen X, et al. The environmental distribution and removal of emerging pollutants, highlighting the importance of using microbes as a potential degrader: A review. *Science of The Total Environment*. 2022;809:151926.
- Ahmed S, Mofijur M, Nuzhat S, Chowdhury AT, Rafa N, Uddin MA, et al. Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater. *Journal of hazardous materials*. 2021;416:125912.
- Yang J, Shojaei S, Shojaei S. Removal of drug and dye from aqueous solutions by graphene oxide: Adsorption studies and chemometrics methods. *NPJ Clean Water*. 2022;5(1):5.
- Khodadadi T, Solgi E, Mortazavi S, Nourmoradi H, Comparison of Advanced Oxidation Methods (AOPs) of Persulfate in Removal of Color in Municipal Wastewater. *J. Color Sci. Tech*. 2021;15(3):215-223. <https://doi.org/10.1001.1.17358779.1400.15.3.6.5> [In persian].
- Samadi M, Zirak M, Naseri A, Khorashadizade E, Moshfegh AZ. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films*. 2016;605:2-19.
- Samadi M, Zirak M, Naseri A, Kheirabadi M, Ebrahimi M, Moshfegh AZ. Design and tailoring of one-dimensional ZnO nanomaterials for photocatalytic degradation of organic dyes: a review. *Research on Chemical Intermediates*. 2019;45:2197-254.
- Lu M. *Photocatalysis and water purification: from fundamentals to recent applications*: John Wiley & Sons; 2013.
- Muñoz-Batista MJ, Muñoz AN, Luque R. *Heterogeneous photocatalysis: recent advances*: Springer; 2020.
- Naseri A, Samadi M, Moshfegh AZ. Visible-Light Active Photocatalysts in Pollutant Degradation/Conversion with Simultaneous Hydrogen Production. *UV-Visible Photocatalysis for Clean Energy Production and Pollution Remediation* 2023. p. 9-26.
- Naseri A, Samadi M, Ebrahimi M, Kheirabadi M, Moshfegh AZ. Heterogeneous photocatalysis by organic materials: from fundamental to applications. *Current Developments in Photocatalysis and Photocatalytic Materials*: Elsevier; 2020. p. 457-73.
- Djurišić A, Ng AMC, Chen X. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. *Progress in quantum electronics*. 2010;34(4):191-259.
- Schmidt-Mende L, MacManus-Driscoll JL. ZnO-nanostructures, defects, and devices. *Materials today*. 2007;10(5):40-8.
- Raha S, Ahmaruzzaman M. ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives. *Nanoscale Advances*. 2022;4(8):1868-925.
- Hezam A, Drmash Q, Ponnamma D, Bajiri MA, Qamar M, Namratha K, et al. Strategies to enhance ZnO photocatalyst's performance for water treatment: a comprehensive review. *The Chemical Record*. 2022;22(7):e202100299.
- Chang JS, Strunk J, Chong MN, Poh PE, Ocon JD. Multi-dimensional zinc oxide (ZnO) nanoarchitectures as efficient photocatalysts: What is the fundamental factor that determines photoactivity in ZnO? *Journal of hazardous materials*. 2020;381:120958.
- Das A, Nair RG. Effect of aspect ratio on photocatalytic performance of hexagonal ZnO nanorods. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;817:153277.
- Leelavathi A, Madras G, Ravishankar N. Origin of enhanced photocatalytic activity and photoconduction in high aspect ratio ZnO nanorods. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15(26):10795-802.
- Abdullah F, Bakar NA, Bakar MA. Current advancements on the fabrication, modification, and industrial application of zinc

- oxide as photocatalyst in the removal of organic and inorganic contaminants in aquatic systems. *Journal of hazardous materials*. 2022;424:127416.
19. Xue Y, Kamali M, Zhang X, Askari N, De Preter C, Appels L, et al. Immobilization of photocatalytic materials for (waste) water treatment using 3D printing technology—advances and challenges. *Environmental Pollution*. 2022:120549.
  20. Kazemi P, Salem Sh. Dye Degradation by Anatase Coated on Meta-kaolin Support, *J. Color Sci. Tech*. 2019;12(4):281-292. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1397.12.4.5.5> [In persian].
  21. Ali HM, Roghabadi FA, Ahmadi V. Solid-supported photocatalysts for wastewater treatment: Supports contribution in the photocatalysis process. *Solar Energy*. 2023;255:99-125.
  22. Le AT, Duy HLT, Cheong K-Y, Pung S-Y. Immobilization of zinc oxide-based photocatalysts for organic pollutant degradation: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022:108505.
  23. Joseph A, Vijayanandan A. Review on support materials used for immobilization of nano-photocatalysts for water treatment applications. *Inorganica Chimica Acta*. 2022:121284.
  24. Samadi M, Moshfegh AZ. Recent Developments of Electrospinning-Based Photocatalysts in Degradation of Organic Pollutants: Principles and Strategies. *ACS omega*. 2022;7(50):45867-81.
  25. Samadi M, Shivaee HA, Pourjavadi A, Moshfegh AZ. Synergism of oxygen vacancy and carbonaceous species on enhanced photocatalytic activity of electrospun ZnO-carbon nanofibers: Charge carrier scavengers mechanism. *Applied Catalysis A: General*. 2013;466:153-60.
  26. Lausecker C, Salem B, Baillin X, Consonni V. Effects of zinc nitrate and HMTA on the formation mechanisms of ZnO nanowires on Au seed layers. *Crystal Growth & Design*. 2023;23(4):2941-50.
  27. Strano V, Urso RG, Scuderi M, Iwu KO, Simone F, Ciliberto E, Spinella C, Mirabella S. Double role of HMTA in ZnO nanorods grown by chemical bath deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118(48):28189-95.
  28. Lee KS, Park CW, Kim JD. Electrochemical properties and characterization of various ZnO structures using a precipitation method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017;512:87-92.
  29. Samadi M, Shivaee HA, Zanetti M, Pourjavadi A, Moshfegh A. Visible light photocatalytic activity of novel MWCNT-doped ZnO electrospun nanofibers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2012;359:42-8.
  30. Swamy CK, Hezam A, Ramesh AM, Ramakrishnegowda DH, Purushothama DK, Krishnegowda J, et al. Microwave hydrothermal synthesis of copper induced ZnO/gC3N4 heterostructure with efficient photocatalytic degradation through S-scheme mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2021;418:113394.
  31. Nikam AV, Prasad BL, Kulkarni AA. Wet chemical synthesis of metal oxide nanoparticles: a review. *CrystEngComm*. 2018;20(35):5091-107.
  32. Tissera ND, Wijesena RN, Sandaruwan CS, de Silva RM, de Alwis A, de Silva KN. Photocatalytic activity of ZnO nanoparticle encapsulated poly (acrylonitrile) nanofibers. *Materials Chemistry and Physics*. 2018;204:195-206.

**How to cite this article:**

Alizadeh Asl L, Samadi M. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye Using Zinc Oxide Nanorods/polyacrylonitrile Fibers. *J Color Sci Tech*. 2023;17(3):221-232. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1402.17.3.3.6>. [In Persian]