



Synthesis of SnO₂/Fe-Doped Co₃O₄ Nanocomposites for Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Basic Blue 41 (BB41) Dye

F. Haghparast¹, A. Sadeghzadeh-Attar^{2*}

1- M.Sc. Student in Metallurgy and Materials Engineering, University of Kashan

2- Associate Professor of Metallurgy and Materials Engineering, University of Kashan

Email: sadeghzadeh@kashanu.ac.ir

Abstract

This paper is aimed at investigating the photocatalytic activity of SnO₂/Fe-doped Co₃O₄ nanocomposites for the photocatalytic degradation of basic blue 41 (BB41) dye under visible light irradiation. Considering the harmful effects of pollutants containing industrial dyes on human health and the environment, removing these dyes is of great importance. For this purpose, highly ordered tin dioxide (SnO₂) nanotube arrays and cobalt oxide (Co₃O₄) nanoparticles doped with different amounts of iron (0, 5, 10 and 15 at.% Fe) were synthesized via the liquid phase deposition (LPD) and sol-gel processes, respectively. Fe-doped Co₃O₄ nanoparticles were anchored on the surface of SnO₂ nanotubes to form heterojunction nanocomposites. The resulting samples were analyzed using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and photoluminescence emission (PL) were characterized. The results showed that the SnO₂/10 at.% Fe-doped Co₃O₄ nanocomposite exhibited the highest photocatalytic efficiency with a reaction rate constant of 0.065 min⁻¹, which is about 8 and 5.9 times higher than pristine SnO₂ nanotubes and Co₃O₄ nanoparticles, respectively. This enhanced performance can be attributed to the improved charge transfer, red-shift in light absorption and effective electron-hole separation resulting from the doping effects of Fe ions in the Co₃O₄ lattice and its coupling with SnO₂ nanotubes.

Received: 16 June 2024

Accepted: 26 September 2024

Page Number: 130-143

Keywords:

SnO₂/Co₃O₄
Nanocomposite,
Fe Dopant Photocatalytic
Activity,
Basic Blue 41 (BB41),
Visible Light

Please Cite this Article Using:

Haghparast, F., & Sadeghzadeh-Attar, A. (2025). Synthesis of SnO₂/Fe-Doped Co₃O₄ Nanocomposites for Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Basic Blue 41 (BB41) Dye. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(140), 130-143, [In Persian].



سنتر نانوکامپوزیت‌های $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ دوپ‌شده با آهن برای تخریب فوتوکاتالیستی مبتنی بر نور مرئی رنگ پایه‌آبی ۴۱

فاطمه حق‌پرست^۱، عباس صادق‌زاده عطار^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه کاشان

۲- دانشیار مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه کاشان

پیام‌نگار: sadeghzadeh@kashanu.ac.ir

چکیده

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۲۷
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۷/۰۵
شماره صفحات: ۱۳۰ تا ۱۴۳

کلیدواژه‌ها:

نانوکامپوزیت دی‌اکسید قلع /
اکسید کبالت،
دوپنت آهن،
فعالیت فوتوکاتالیستی،
رنگ پایه‌آبی ۴۱،
نور مرئی

هدف از این تحقیق، بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ دوپ‌شده با آهن برای تخریب فوتوکاتالیستی رنگ پایه‌آبی ۴۱ (BB41) زیر تابش نور مرئی است. با توجه به اثرات مخرب آلاینده‌های حاوی رنگ‌های صنعتی بر سلامتی انسان‌ها و محیط زیست، حذف این رنگ‌ها از پساب‌ها بسیار مهم است. بدین منظور، ردیف‌های منظمی از نانولوله دی‌اکسید قلع (SnO_2) و نانوذرات Co_3O_4 دوپ‌شده با مقادیر مختلف آهن (۰، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد اتمی) به ترتیب با استفاده از فرایندهای رسوب‌نشانی فاز مایع (LPD) و سل-ژل سنتز شد. نانوذرات Co_3O_4 دوپ‌شده با آهن، برای تشکیل نانوکامپوزیت‌های ناهمگون بر روی سطح نانولوله‌های SnO_2 قرار گرفت. نمونه‌های حاصل با استفاده از آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM)، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS)، طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی بازتاب نفوذی (UV-Vis DRS) و نشر فوتولومینسانس (PL) مشخصه‌یابی شد. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ با ۱۰ درصد اتمی دوپنت آهن بالاترین راندمان فوتوکاتالیستی را با ثابت سرعت واکنش 0.065 بر دقیقه نشان داد که به ترتیب حدود ۸ و $5/9$ برابر بیشتر از نمونه‌های SnO_2 و Co_3O_4 خالص است. این عملکرد ارتقا یافته، حاصل بهبود انتقال بار، جابه‌جایی قرمز در جذب نور و جدایش مؤثر الکترون-حفره حاصل از اثر دوپ یون‌های آهن در شبکه نانوذرات Co_3O_4 و جفت‌شدن آن با نانولوله‌های SnO_2 است.

* کاشان، دانشگاه کاشان، گروه مهندسی مواد و متالورژی

استناد به مقاله:

حق‌پرست، فاطمه، و صادق‌زاده عطار، عباس. (۱۴۰۴). سنتر نانوکامپوزیت‌های $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ دوپ‌شده با آهن برای تخریب فوتوکاتالیستی مبتنی بر نور مرئی رنگ پایه‌آبی ۴۱، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴(۱۴۰)، ۱۳۰-۱۴۳.

۱. مقدمه

از آنجایی که اغلب رنگ‌های تولیدشده صنایعی مانند: نساجی، کاغذ، غذا، چرم و پلاستیک، بسیار سمی، تجزیه‌ناپذیر زیستی، سرطان‌زا، جهش‌زا و سمی - تنفسی هستند، تخلیهٔ پساب‌های حاوی چنین رنگ‌هایی در جریان‌های طبیعی، به‌طرز چشم‌گیری به انسان‌ها، اندامگان، آبزیان و محیط زیست آسیب‌می‌رساند [۱ و ۲]. بنابراین، روش‌های عملی برای تصفیهٔ پساب حاوی رنگ ضروری است، چراکه مقادیر بسیار کم از این رنگ‌ها در آب (حتی کمتر از ۱ ppm) به‌طور قابل توجهی بر ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی و کیفیت آب تأثیر می‌گذارد [۳]. در میان رنگ‌های صنعتی، رنگ پایهٔ آبی ۴۱ (BB41) یک رنگ آزو و کاتیونی پیچیده است که به‌آسانی با مولکول‌های دیگر پیوند برقرار می‌کند [۴]. شگردهای تصفیهٔ سنتی زیادی مانند ازن‌زنی [۵]، جذب [۶]، انعقاد - لخته‌سازی [۷]، پالایش فراصوت [۸] و بیولوژیکی [۹] برای حذف یا تخریب پساب‌های حاوی رنگ در دسترس است. شوربختانه، بیشتر این روش‌ها برای حذف کامل رنگ‌ها از پساب صنعتی ناکافی و ناکارآمد است. در حال حاضر، فرایند فوتوکاتالیستی مبتنی بر نیمه‌رساناها به‌عنوان یک جای‌گزین بالقوه برای روش‌های مرسوم توجه بسیاری از محققان را جلب کرده است [۱۰]. این شگرد به‌دلیل کاربردهای بالقوه برای استفاده از انرژی تجدیدپذیر خورشیدی، به‌عنوان یک روش سبز کاربرد دارد و امیدوارکننده برای تخریب مولکول‌های رنگ شناخته شده است. در بین فوتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانا، SnO_2 به‌دلیل تحرک بالای الکترون، پایداری حرارتی و شیمیایی، هدایت الکتریکی، سمی نبودن و هزینهٔ کم، در این زمینه پرکاربرد شده است [۱۱]. با این حال، به‌دلیل شکاف باند وسیع آن ($E_g=3.6 \text{ eV}$)، SnO_2 فقط تنها به نور فرابنفش - که ۳ تا ۵ درصد طیف خورشیدی است - پاسخ می‌دهد. از طرفی دیگر، این ماده نرخ بازترکیب حامل‌های بار سریعی دارد که عملکرد آن را به‌عنوان یک نیمه‌رسانای فوتوکاتالیست محدود می‌کند [۱۲]. تاکنون چندین راه‌برد برای بهبود قابلیت برداشت نور به‌وسیلهٔ SnO_2 ایجاد شده است. از جمله، می‌توان به کنترل اندازه و ریختمان [۱۳]، جفت‌شدن با سایر نیمه‌رساناهای با شکاف باند باریک [۱۴]، اصلاح باند با دوپینگ عناصر فلزی و/یا غیر فلزی [۱۵ و ۱۶] و جفت‌شدن پلاسمونیک با فلزات نجیب [۱۷]. Co_3O_4 به‌عنوان یک نیمه‌هادی نوع p با ساختار

اسپینل مکعبی، دارای یک شکاف باند باریک (2.19 eV - $1/48$) و موقعیت‌های لبه‌نواری مناسب است که امکان استفادهٔ کارآمد از نور مرئی را فراهم می‌کند و آن را به یک نامزد بالقوهٔ آرمانی برای جفت‌شدن با SnO_2 برای تشکیل یک فوتوکاتالیست ناهمگون تبدیل می‌کند [۱۸]. به‌عنوان مثال، هوآنگ^۱ و همکارانش [۱۹] گزارشی مبنی بر اصلاح فعالیت فوتوکاتالیستی نانومیله‌های Co_3O_4 و SnO_2 برای تخریب رودآمین B ارائه کردند. نانوکامپوزیت سنتز شده، عملکرد فوتوکاتالیستی بالایی در حدود ۹۰ درصد تحت ۱۲۰ دقیقه تابش نور مرئی نشان داد. در تحقیقی دیگر، نی^۲ و همکارانش [۲۰] فوتوکاتالیست سه‌تایی $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Peroxymonosulfate}$ را به‌روش هیدروترومال برای تخریب آنتی‌بیوتیک افلوکسازین^۳ تهیه کردند و نشان دادند که این سامانهٔ کاتالیستی راندمانی (۹۲ درصد) به‌مراتب بیشتر نسبت به کاتالیست‌های اجزای تکی یا دوتایی آن‌ها دارد. علاوه بر این، دوپینگ فلزات واسطه به ساختار Co_3O_4 می‌تواند به‌طور موقت حامل‌های بار تولیدشده با مادهٔ ناخالصی را به‌دام بیاندازد و از بازترکیب سریع آن‌ها طی مهاجرت از داخل به سطح Co_3O_4 جلوگیری کند [۲۱]. در این رابطه، به‌تازگی سونی^۴ و همکارانش [۲۲] نانوذرات Co_3O_4 دوپ شده با آهن و نیکل را برای افزایش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیلن آبی سنتز کردند که راندمان تخریب فوتوکاتالیستی بالاتری زیر تابش نور فرابنفش نسبت به نانوذرات Co_3O_4 تکی از خود نشان داد. هم‌چنین، آگاروال و همکارانش^۵ [۲۳] به بررسی تخریب فوتوکاتالیستی برای آنتی‌بیوتیک مترونیدازول^۶ زیر تابش نور مرئی به‌وسیلهٔ نانوکامپوزیت‌های $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ دوپ شده با آهن پرداختند. آن‌ها نشان دادند که نانوکامپوزیت دوپ شده با آهن بیشترین نرخ تخریب (۹۸/۳ درصد) تحت ۱۵ دقیقه تابش نور مرئی را دارد که راندمانی بالاتر از هر یک از فوتوکاتالیست‌های تکی و نانوکامپوزیت دوپ نشده است. با توجه به مطالعات، تاکنون گزارشی مبنی بر بررسی فعالیت فوتوکاتالیست $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ برای تخریب رنگ پایهٔ آبی ۴۱ مشاهده نشده است. معدود تحقیقات انجام شده در مورد این نوع کامپوزیت‌های ناهمگون، براساس تخریب فوتوکاتالیستی آلودگی‌ها یا رنگ‌های دیگر و یا زیر تابش فرابنفش بوده است. در این تحقیق، باهدف بهبود تخریب

1. Huang
2. Ni
3. Ofloxacin
4. Soni
5. Agarwal
6. Metronidazole

نیتترات آهن ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)، تیتراچم^۱، خلوص ۹۸٪، درنسب‌های اتمی مختلف ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد آهن به محلول، اضافه و به مدت زمان ۳۰ دقیقه به هم زده شد. در پایان محلول آبی به دست آمده در داخل آون با دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت نگه داشته شد تا خشک شود. پودرهای حاصل در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت سه ساعت آهکینه شد. برای تهیه نانوکامپوزیت‌های $\text{SnO}_2/\text{Fe-doped Co}_3\text{O}_4$ ، ابتدا نانولوله‌های SnO_2 به نانوذرات Co_3O_4 و همچنین، نانوذرات Co_3O_4 دوپ شده با درصد‌های مختلف آهن با نسبت ۷۰ به ۳۰ اضافه شد و به صورت دستی به هم زده شد تا مخلوط همگن حاصل شود. سرانجام، نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه‌های آنالیز مختلف مشخصه‌یابی شد. در این تحقیق، نمونه‌های $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ ، $\text{SnO}_2/10\text{at.}\% \text{Fe-doped Co}_3\text{O}_4$ ، $\text{SnO}_2/5\text{at.}\% \text{Fe-doped Co}_3\text{O}_4$ و $\text{SnO}_2/15\text{at.}\% \text{Fe-doped Co}_3\text{O}_4$ به طور خلاصه به ترتیب با نام‌های CS، FCS-1، FCS-2 و FCS-3 نام گذاری شد.

۲-۲ مشخصه‌یابی نمونه‌های سنتز شده

ساختار بلورینی محصولات سنتز شده با استفاده از دستگاه XRD مدل PANalytical X'ert PRO با طول موج تابش ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) $\text{CuK}\alpha$ در ولتاژ ۴۰ کیلوولت و شدت جریان ۳۰ میلی آمپر ثبت شد. داده‌های پراش پرتو ایکس در منطقه $2\theta = 20-80$ جمع‌آوری شد. گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی مواد سنتز شده به کمک طیف‌سنج فرو سرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدل Nicolet Magna 550 IR با شگرد قرص KBr در محدوده عدد موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ شناسایی شد. اندازه و ریختمان سطحی نانوکامپوزیت‌های تولید شده با استفاده از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی- گسیل میدان (FE-SEM) مدل TESCAN MIRA3 با ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۵ کیلوولت، بررسی شد. علاوه بر این، ترکیب عنصری اجزای نمونه‌های سنتز شده با طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) مشخص شد. برای تعیین خواص نوری فوتوکاتالیست‌های سنتز شده از آنالیز طیف‌سنجی بازتاب نفوذی (UV-Vis DRS) به کمک طیف‌سنج فرابنفش- مرئی مدل V900 در محدوده طول موج ۲۵۰-۶۵۰ نانومتر استفاده شد. طیف‌های نشر

فوتوکاتالیستی رنگ پایه آبی ۴۱ زیر تابش نور مرئی، نانوکامپوزیت‌های ناهمگون $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ دوپ شده با مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد اتمی آهن با استفاده از روش‌های رسوب‌نشانی فاز مایع و سل- ژل سنتز شد. لذا، انتظار می‌رود که فوتوکاتالیست ناهمگون تهیه شده دارای برتری‌هایی مانند جدایش بار مؤثر، کاهش باز ترکیبی جفت الکترون- حفره ها و خواص انتقال الکترون بهبود یافته باشد که این امر منجر به افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی می‌شود.

۲. مواد و روش انجام آزمایش

۲-۱ سنتز نانوکامپوزیت‌های $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ دوپ شده با آهن

برای تهیه ردیف‌های منظم نانولوله SnO_2 ، فرایند رسوب‌نشانی فاز مایع با استفاده از ممبران‌های آلومینایی به کار گرفته شد. ممبران‌های آلومینایی به عنوان قالب برای کنترل بهتر نانو ساختارهای یک بعدی با نظم بالا استفاده می‌شود [۱۷]. برای تولید یک محلول ۰/۱ مولار فرآوری شده، ۰/۲۶۶ گرم آمونیوم هگزافلورواستانات $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ ، سیگما- آلد ریچ، خلوص ۹۹/۹۹٪ در ۱۰ میلی لیتر آب بدون یون حل شد و به مدت یک ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی به هم زده شد تا یک محلول همگن تولید شود. در مرحله بعد، ممبران‌های آلومینایی (ساخت شرکت Whatman با اندازه متوسط حفره‌های ۱۰۰ نانومتر) به طور عمودی داخل محلول فرآوری شده فرو برده شد و به مدت یک ساعت در دمای اتاق نگه داشته شد تا واکنش‌های مورد نظر انجام شود. سپس، ممبران‌ها از محلول خارج شد و به دقت با اتانول و آب مقطر شسته شد. برای حذف ممبران‌های آلومینایی از محصولات حاوی نانولوله‌ها و نمونه‌ها داخل محلول H_3PO_4 به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد. پس از خارج کردن، به منظور حذف محلول H_3PO_4 از روی سطح نانولوله‌ها، از نو چندین مرتبه با اتانول و آب مقطر شست و شود داده شد. در پایان، نمونه‌ها در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به مدت دو ساعت در یک کوره عملیات حرارتی آهکینه (کلسینه) شد. برای تهیه نانوذرات Co_3O_4 از روش سل- ژل استفاده شد. برای دستیابی به محلول ۰/۲۵ مولار، ابتدا با ترکیب شدن ۲/۱۸ گرم محلول نیتترات کبالت ۶ آبه $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، سیگما آلد ریچ، خلوص ۹۸٪ با ۳۰ میلی لیتر آب دیونیزه، در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه به هم زده شد. سپس،

1. Titrachem

فوتولومینسانس با استفاده از یک طیف‌سنج مدل FSUV800 با طول موج تحریک ۳۲۰ نانومتر ثبت شد.

۲-۳ ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی برای تخریب رنگ پایه

آبی ۴۱

فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های تولیدشده برای تخریب رنگ پایه آبی ۴۱ زیر تابش نور مرئی مطابق با روند زیر انجام شد. در یک آزمایش موردی، ۵۰ میلی‌گرم کاتالیست به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی (۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) رنگ اضافه شد. قبل از تابش نور، محلول رنگ به مدت ۶۰ دقیقه برای تعادل جذب-واجذب رنگ روی سطح کاتالیست در تاریکی نگه‌داشته شد. سپس، ظرف حاوی نمونه‌ها در معرض یک لامپ تنگستنی ۴۰۰ وات با فیلتر نور مرئی قرار داده شد. واکنش‌های تخریب با خروج ۲ میلی‌لیتر از محلول رنگ در فواصل زمانی ۳۰ دقیقه‌ای به وسیله اندازه‌گیری تغییرات شدت جذب پیک بیشینه با استفاده از طیف‌سنج مدل UV-vis V900 پایش شد. دمای محلول حاوی رنگ و فوتوکاتالیست در حین آزمایش‌ها در حدود ۲۵ درجه سلسیوس نگه‌داشته شد. راندمان تخریب با استفاده از رابطه زیر تخمین زده شد:

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

که در آن C₀ و C به ترتیب غلظت رنگ اولیه و در زمان معین است.

۳. نتایج و بحث

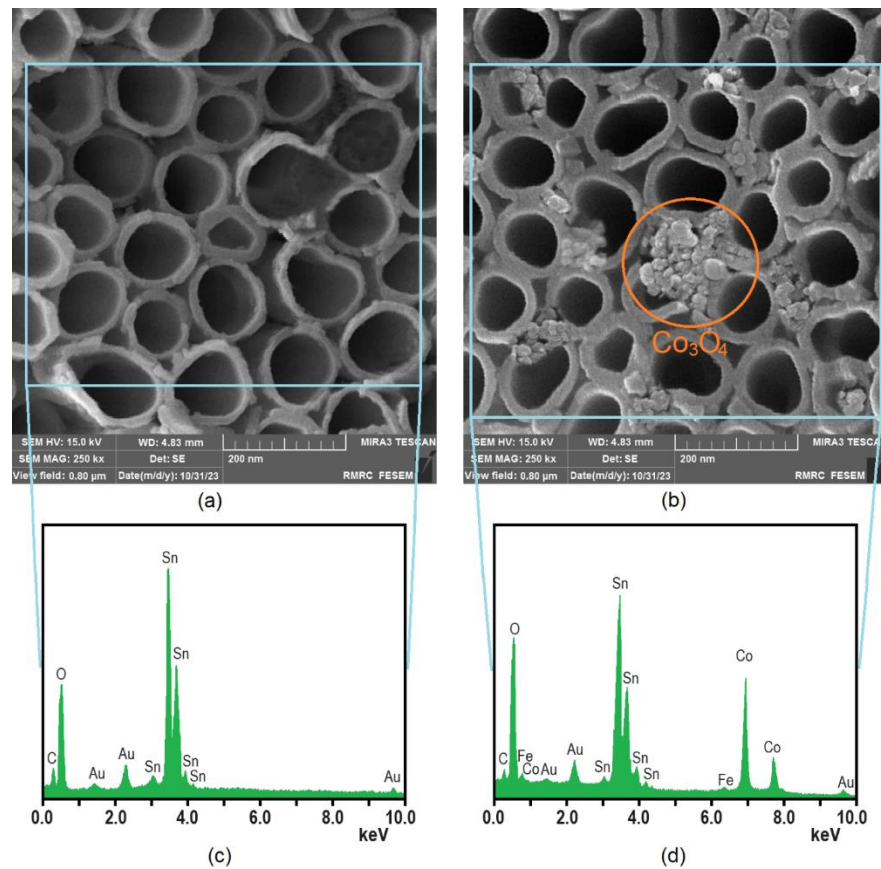
۳-۱ نتایج حاصل از مشخصه‌یابی نمونه‌های سنتز شده

شکل (۱)، تصاویر FE-SEM و طیف EDS نانولوله‌های SnO₂ و هم‌چنین نانوکامپوزیت SnO₂/Co₃O₄ دوپ‌شده با آهن را نشان می‌دهد. آرایه‌هایی از نانولوله SnO₂ با ریختمان کاملاً منظم در شکل (۱-a) نشان داده شده است. همان‌طور که پیداست، قطر نانولوله‌های SnO₂ یک‌بعدی حدود ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر، قطر لوله داخلی حدود ۷۰-۱۲۰ نانومتر و ضخامت دیواره آن تقریباً ۱۵ نانومتر است که نشان می‌دهد که نانوذرات SnO₂ به‌طور یکنواخت در سطح دیواره داخلی کانال‌های تمپلیت آلومینایی رسوب می‌کنند تا نانولوله‌های SnO₂ را در طول فرایند LPD

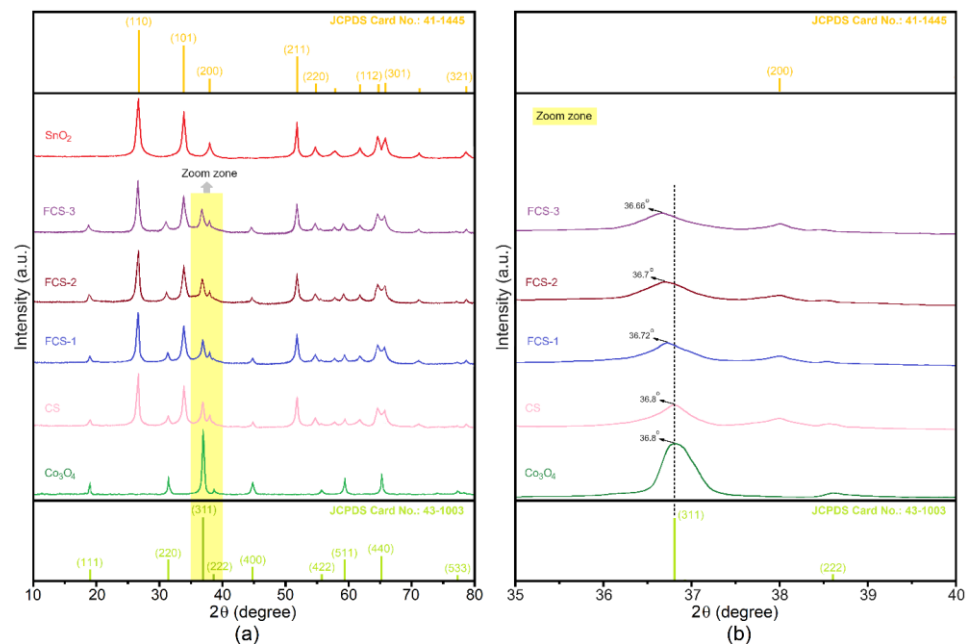
تشکیل دهند. طیف EDS مربوطه در شکل (۱-b) وجود عناصر قلع و اکسیژن را بدون هیچ ناخالصی نشان می‌دهد که تشکیل نانولوله‌های SnO₂ را تأیید می‌کند. پیک‌های اثر طلا از پوشش کندوپاش طلا بر روی سطح نانولوله‌ها سرچشمه می‌گیرد تا رسانایی را فراهم کند.

تصویر FE-SEM در شکل (۱-c) نشان می‌دهد که نانوذرات Co₃O₄ دوپ‌شده با Fe (که با دایره نارنجی نشان داده می‌شود) به سطح نانولوله‌های SnO₂ متصل شده است تا نانوکامپوزیت SnO₂/Co₃O₄ دوپ‌شده با آهن را تشکیل دهد. نانولوله‌های SnO₂ از یک ساختار منظم با قطری بین ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر تشکیل شده است. از طیف EDS در شکل (۱-d) به وضوح می‌توان مشاهده کرد که نانولوله‌ها حاوی عناصر قلع، کبالت، اکسیژن و مقادیر کمی آهن است که تشکیل نانوکامپوزیت SnO₂/Co₃O₄ دوپ‌شده با آهن را تأیید می‌کند.

شکل (۲-a)، الگوهای XRD مربوطه نانولوله‌های SnO₂، نانوذرات Co₃O₄ و نانوکامپوزیت‌های ناهم‌ساختار SnO₂/Co₃O₄ دوپ‌شده با مقادیر مختلف آهن را نشان می‌دهد. تجزیه و تحلیل XRD نانولوله‌های SnO₂ پیک‌های پراش اصلی را در مقادیر زوایای ۲θ برابر با ۲۶/۶°، ۳۳/۹°، ۳۸/۰°، ۵۱/۸°، ۵۴/۸°، ۶۱/۹°، ۶۴/۷°، ۶۶/۰° و ۷۸/۷° به ترتیب متعلق به صفحات بلوری (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۰)، (۱۱۲)، (۳۰۱)، و (۳۲۱) نشان می‌دهد که مطابق با ساختار روتیل SnO₂ (JCPDS card no. 41-1445) است [۲۴]. پیک‌های تشکیل شده Co₃O₄ از نوع فاز اسپینل مکعبی هستند که در ۲θ از ۱۹/۰°، ۳۱/۳°، ۳۶/۸°، ۳۸/۶°، ۴۴/۸°، ۵۵/۷°، ۵۵/۴°، ۶۵/۲° و ۷۷/۱° به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۰۰) و (۵۳۳) است [۲۵]. الگوهای XRD ساختارهای ناهمگون FCS، پیک‌های پراش مشخصه هر دو ماده SnO₂ و Co₃O₄ را در نانوکامپوزیت‌ها نشان می‌دهد. هیچ پیک ناخالصی یا جابه‌جایی چشم‌گیری از پیک‌های پراش SnO₂ و Co₃O₄ در نمونه CS مشاهده نشد. این موضوع جفت شدن SnO₂ و Co₃O₄ را بدون تشکیل محلول جامد تأیید می‌کند. در مورد نمونه‌های دوپ‌شده با آهن، هیچ پیک اضافی مرتبط با اکسیدهای آهن یا سایر فازهای اکسیدی را نمی‌توان مشاهده کرد که نشان‌دهنده خلوص بالای نمونه‌های سنتز شده است. هم‌چنین، همان‌طور که به وضوح



شکل ۱. تصاویر FE-SEM با آنالیز EDX آن از (c, a) نانولوله‌های SnO_2 و (b, d) نانوکامپوزیت $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ دوپ شده با آهن.
 Figure 1. FE-SEM images with corresponding EDX analysis of (a, c) SnO_2 nanotubes, and (b, d) SnO_2/Fe -doped Co_3O_4 nanocomposite.



شکل ۲. (a) الگوهای XRD نانولوله‌های SnO_2 ، نانوذرات Co_3O_4 ، نانوکامپوزیت‌های CS، FCS-1، FCS-2 و FCS-3. (b) نمای بزرگ‌شده قسمت سایه‌دار رنگ زرد در (a).

Figure 2. (a) XRD patterns of SnO_2 nanotubes, Co_3O_4 nanoparticles, CS nanocomposites, FCS-1, FCS-2 and FCS-3, (b) Magnified view of the yellow shaded part in (a).

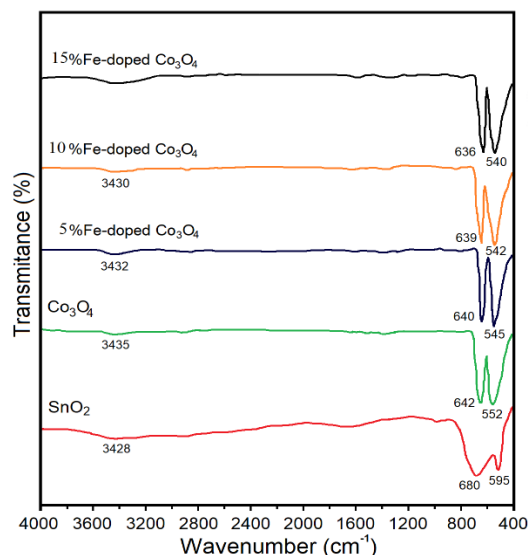
نانوکامپوزیت‌ها، بر روی نمونه‌های سنتز شده آزمون طیف‌سنجی FTIR انجام شد. شکل (۳)، طیف FTIR نانولوله‌های SnO_2 نانوذرات Co_3O_4 خالص و دوپ شده با آهن را نشان می‌دهد. طیف IR برای ارتعاشاتی واقع در 598 cm^{-1} و 680 cm^{-1} را به دلیل ارتعاش کششی Sn-O-Sn یا O-Sn-O یا Sn-O نشان می‌دهد و برای Co_3O_4 بدون دوپت دو باند مجزا و تیز را در 552 cm^{-1} (ν_1) و 642 cm^{-1} (ν_2) ارائه می‌کند که از ارتعاشات کششی پیوندهای Co-O سرچشمه می‌گیرد. باند ν_1 مشخصه ارتعاش $\text{Co}^{III}\text{-O}$ در هشتوجهی و باند ν_2 به ارتعاش $\text{Co}^{II}\text{-O}$ در چهاروجهی در شبکه اسپینل نسبت داده می‌شود و آن‌ها تشکیل اکسید اسپینل Co_3O_4 را تأیید می‌کنند. این نتایج با گزارش مخلوف^۱ و همکارانش [۲۷] مطابقت دارد. دوپینگ Fe یک جابه‌جایی پیک کششی به سمت راست را با افزایش محتوای Fe^{3+} نشان می‌دهد. از آنجایی که فرکانس ارتعاش با جرم نسبت معکوس دارد، افزایش فرکانس ارتعاشی با Fe^{3+} - به دلیل وزن اتمی کمتر (55.8 u) که جای‌گزین یون Co (58.9 u) می‌شود - انتظار می‌رود.

در شکل ((۲-b)) نشان داده شده است (نمای بزرگ شده از قسمت سایه‌دار زرد رنگ در شکل ((۲-a))), با افزایش مقدار آهن، پیک‌های Co_3O_4 کمی به سمت زوایای پراش کمتر جابه‌جا شده‌اند. این امر نشان می‌دهد که یون‌های آهن به خوبی در موقعیت‌های کبالت شبکه Co_3O_4 قرار گرفته‌است. علاوه بر این، اندازه بلورک‌ها و مشخصه‌های شبکه Co_3O_4 دوپ شده با آهن حاصل از تجزیه و تحلیل الگوهای XRD در جدول (۱) فهرست شده‌است. داده‌ها نشان داد که با افزایش مقدار آهن، مقادیر میانگین اندازه بلورک‌ها کاهش و ثابت شبکه افزایش می‌یابد. مقادیر متوسط اندازه بلورک به دست آمده از رابطه کلاسیک دبی شرر [۲۶] حاکی از کاهش اندازه بلورک‌ها از $20/8$ به $16/5$ نانومتر با افزایش محتوای آهن از 0 به 15 درصد اتمی است. این مقادیر برای مشخصه شبکه از $8/1011$ به $8/1310$ انگستروم افزایش یافت. دلیل آن را می‌توان با جای‌گزینی یون‌های کوچک‌تر Co^{2+} با شعاع یونی $0/61$ انگستروم) با یون‌های بزرگ‌تر Fe^{3+} (با شعاع یونی $0/64$ انگستروم) توضیح داد. برای بررسی گروه‌های عاملی حاصل از واکنش‌های تشکیل

جدول ۱. مشخصه‌های ساختاری نانوذرات خالص Co_3O_4 و نانوکامپوزیت‌های $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ دوپ شده با آهن.

Table 1. Structural parameters of pure Co_3O_4 nanoparticles and SnO_2/Fe -doped Co_3O_4 nanocomposites.

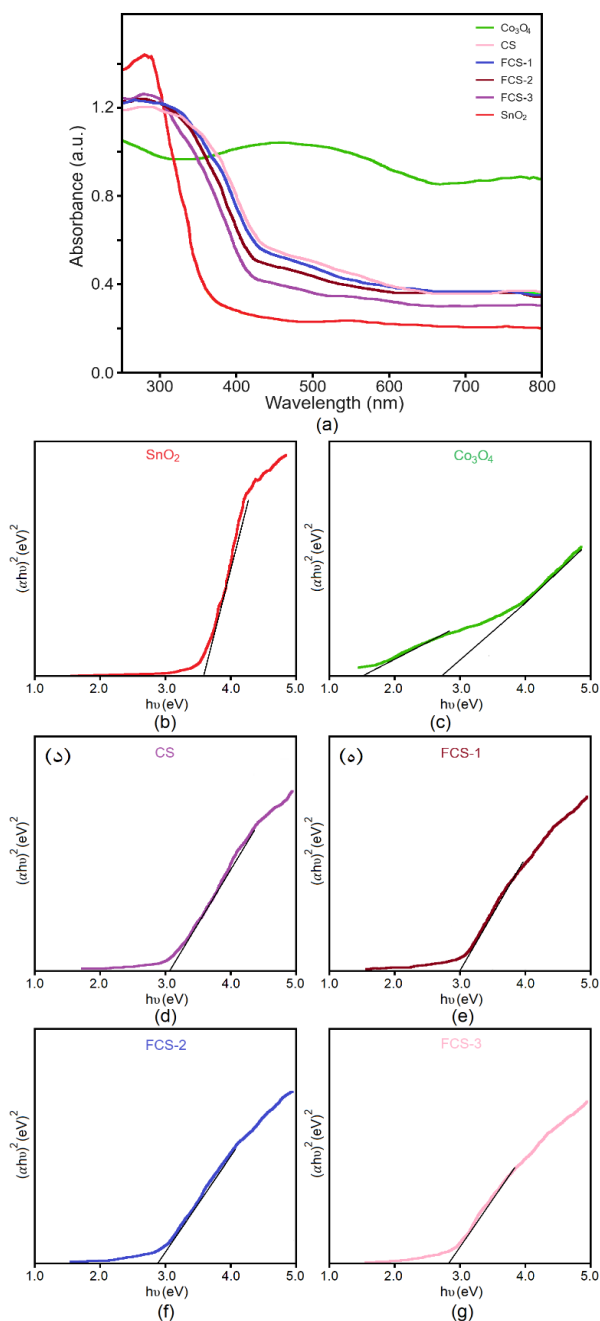
Sample	$2\theta^\circ$ (311)	Crystallite Size (nm)	Lattice Parameter (\AA)
Co_3O_4	36.80	21.9	8.101
CS	36.80	20.8	8.101
FCS-1	36.72	19.4	8.118
FCS-2	36.70	16.8	8.123
FCS-3	36.66	16.5	8.131



شکل ۳. طیف‌های FTIR نانولوله‌های SnO_2 ، نانوذرات خالص و دوپ شده با آهن.

Figure 3. FTIR spectra of SnO_2 nanotubes, pure and Fe-doped Co_3O_4 nanoparticles.

کاهش می‌دهد. یون‌های آهن به ایجاد نقص‌ها، جای خالی اکسیژن و همچنین، افزایش تعداد حامل‌های بار کمک می‌کنند که منجر به رسانایی بیشتر نانوذرات Co_3O_4 می‌شود.



شکل ۴. (a) طیف UV-vis DRS مربوط به نانولوله‌های SnO_2 ، نانوذرات Co_3O_4 ، نانوکامپوزیت‌های CS، FCS-1، FCS-2، FCS-3 و (b-g) نمودارهای Tauc مربوطه از $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون (hv).

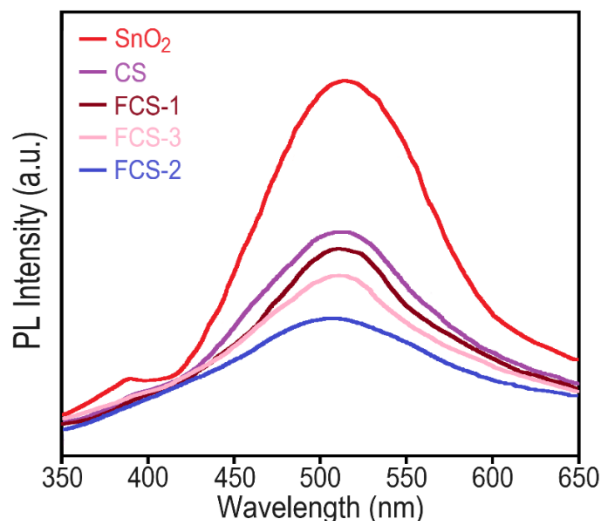
Figure 4. (a) UV-vis DRS spectra of SnO_2 nanotubes, Co_3O_4 nanoparticles, CS, FCS-1, FCS-2, FCS-3 nanocomposites and (b-g) corresponding Tauc Curves of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy (hv).

طیف بازتاب نفوذی فرابنفش - مرئی نانولوله‌های SnO_2 ، نانوذرات Co_3O_4 و نانوکامپوزیت $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ دوپ شده با آهن در شکل (۴-ا) نشان داده شده است. نانولوله‌های SnO_2 خالص نوار جذبی را در حدود ۲۸۰-۲۹۰ نانومتر در ناحیه فرابنفش نشان می‌دهد. برای نانوذرات Co_3O_4 خالص، دو باند جذب مشخص در طول موج‌های ۴۵۰-۴۸۰ نانومتر و ۸۰۰-۷۳۰ نانومتر مشاهده شد که به فرایند انتقال بار لیگاند به فلز $(\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+})$ و $(\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+})$ در ساختار Co_3O_4 نسبت داده می‌شود [۲۵]. منحنی‌های جذب نانوکامپوزیت‌های CS، FCS-1، FCS-2، FCS-3 نشان دهنده مقدار کمی جابه‌جایی قرمز در مقایسه با SnO_2 خالص است که تأییدی کند که جفت شدن SnO_2 با Co_3O_4 دوپ شده با آهن بر جذب نور گسترده شده به سمت ناحیه مرئی تأثیری ندارد که حاکی از افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی مبتنی بر نور مرئی است. در همین حال، انرژی‌های شکاف باند نوری (E_g) مواد سنتز شده با توجه به رابطه Tauc و با استفاده از معادله (۲) تعیین می‌شود [۲۸].

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

که در آن α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی فوتون، A ثابت، E_g انرژی باند گپ، و $n=2$ برای انتقال غیرمستقیم مجاز و $n=1/2$ برای انتقال مستقیم مجاز است. در اینجا، بهترین تناسب $n=1/2$ است که نشان می‌دهد فوتوکاتالیست‌های تهیه شده مستقیماً اجازه انتقال الکترونیکی را داده‌اند. همان‌طور که در شکل‌های (۴-b-g) پیدا است، انرژی شکاف نواری نمونه‌ها با برون‌یابی قسمت خطی نمودارهای محور $(\alpha h\nu)^2$ به محور (hv) در $(\alpha h\nu)^2=0$ برآورد شد. به عنوان مثال، تخمین از نمودارهای Tauc مقدار $3/59$ الکترون ولت را برای نانولوله‌های SnO_2 به دست آورد. برای نانوذرات Co_3O_4 ، دو انرژی شکاف باند در $1/54$ و $2/73$ الکترون ولت مربوط به فرایندهای انتقال بار اختصاص داده شد. همچنین، می‌توان دریافت که مقادیر E_g برای نانوکامپوزیت‌های CS، FCS-1، FCS-2، FCS-3 به ترتیب $3/06$ ، $2/88$ ، $2/83$ و $2/83$ الکترون ولت بود. شکاف باند نوری نمونه CS حدود $0/53$ الکترون ولت کمتر از نانولوله‌های SnO_2 خالص است. این تغییر ممکن است به دلیل این واقعیت باشد که افزودن Co_3O_4 ، سطوح انرژی فرمی را در سراسر ساختار ناهمگون $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ تنظیم می‌کند. در همین حال، ادغام آهن در شبکه ساختار Co_3O_4 به تدریج E_g نانوکامپوزیت $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ را

نانوکامپوزیت FCS-2 کمترین شدت را دارد که حاکی از پایین ترین نرخ باز ترکیبی جفت الکترون/حفره است. این پدیده یک جدایش کارآمد حامل های بار تولید شده با نور را بین نانولوله های SnO₂ و نانوذرات Co₃O₄ دوپ شده با آهن نشان می دهد و آن را به عنوان یک نامزد مناسب برای کاربردهای فوتوکاتالیستی مطرح می کند.



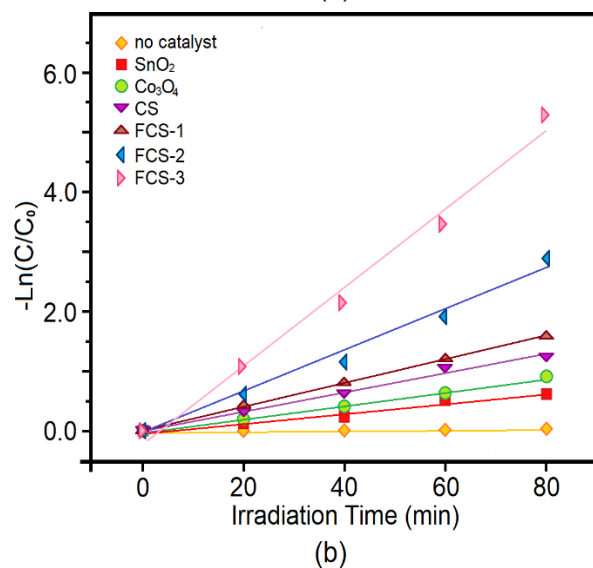
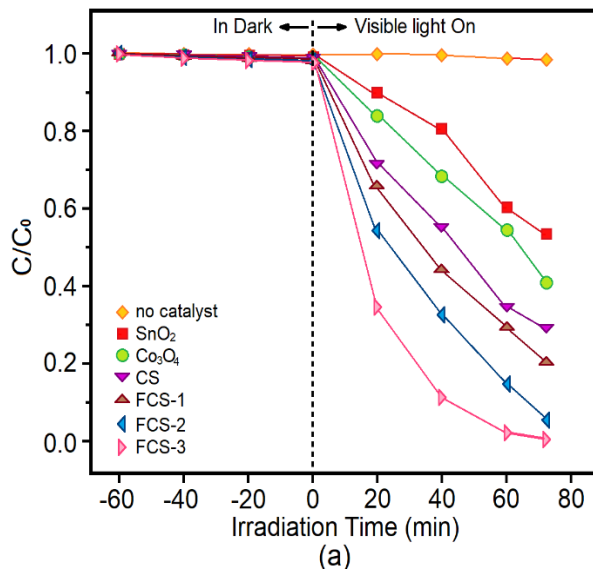
شکل ۵. طیف های فوتولومینسانس مربوط به نانولوله های SnO₂ و نانوکامپوزیت های CS، FCS-1، FCS-2، FCS-3.

Figure 5. Photoluminescence spectra of SnO₂ nanotubes and CS, FCS-1, FCS-2 and FCS-3 nanocomposites.

۳-۲ نتایج حاصل از تخریب فوتوکاتالیستی رنگ پایه آبی ۴۱ تخریب فوتوکاتالیستی رنگ پایه آبی ۴۱ به وسیله نمونه های SnO₂، Co₃O₄، CS، FCS-1، FCS-2، FCS-3 و FCS-3 ارزیابی شد. منحنی های تغییرات غلظت رنگ (محاسبه شده از جذب در ۶۱۷ نانومتر) به عنوان تابعی از زمان تابش برای هر نمونه در شکل (۶-ا) نشان داده شده است. نتایج خواص فوتوکاتالیستی در دوره تاریکی و در حضور مواد کاتالیستی نشان داد که حذف رنگ چشم گیری رخ نداده است و مقدار اندک حذف را می توان به افزایش مکان های فعال سطحی و فرایند جذب سطحی نسبت داد. همچنین، آزمایش فوتوکاتالیستی بدون هرگونه کاتالیست انجام شد که تخریب رنگ ناچیزی را در اثر نورکافت (فوتولیز) مستقیم نشان داد که ممکن است به دلیل خودمحو شدن طبیعی رنگ باشد. نتایج آزمایش های فوتوکاتالیستی حاکی از آن است که نمونه های نانوذرات تکی SnO₂ و Co₃O₄ به ترتیب تنها ۴۰ و ۴۵ درصد راندمان تخریب رنگ پایه آبی

طیفسنجی نشر فوتولومینسانس اغلب برای بررسی راندمان به دام افتادن حامل های بار، انتقال و مهاجرت و همچنین، درک بهتر سرنوشت جفت الکترون/حفره در ذرات نیمه رسانا به کار گرفته می شود [۲۹]. طیف های نشر فوتولومینسانس نمونه های SnO₂، CS، FCS-1، FCS-2، FCS-3 در شکل (۵) نشان داده شده است. چنان که پیدا است، نانولوله های SnO₂ یک باند انتشار زرد-سبز قوی و پهن در ۵۱۴ نانومتر (۲/۴۱ الکترون ولت) را به همراه یک پیک ضعیف در ۳۸۸ نانومتر (۳/۲ الکترون ولت) نشان می دهند که با نتایج فوتولومینسانس Lan و همکارانش [۳۰] همخوانی خوبی دارد. آن ها پیک ضعیف واقع در ناحیه فرابنفش را به باز ترکیبی اکسایتون های آزاد SnO₂ نسبت دادند. همچنین، مطابق گزارش های قبلی [۳۱ و ۳۲]، پیک قوی واقع در ناحیه مرئی به دلیل باز ترکیب تابشی الکترون های تولید شده از نور با حفره های متعلق به نقص های ذاتی مانند جاهای خالی اکسیژن یا قلع و همچنین، نقص ها و حالت های الکترونی اشغال نشده ناحیه نزدیک به سطح نانولوله های SnO₂ است. بنابراین، این حالت های نقص می تواند به عنوان مراکز تابشی در فرایند لومینسانس عمل کند. جاهای خالی اکسیژن، رایج ترین نقص ها در اکسیدهای نیمه رسانا است که می تواند الکترون ها را به دام اندازد. به عبارت دیگر، جاهای خالی اکسیژن به عنوان اهداکنندگان نقص عمیق عمل می کند و منجر به سطوح انرژی جدید می شود که می تواند بر خواص نوری نانولوله های SnO₂ تأثیر بگذارد [۳۲]. به هر حال، نرخ باز ترکیبی الکترون/حفره به طور مستقیم به شدت طیف PL نسبت داده می شود. برای اساس، شدت بیشتر در طیف PL، نرخ بالاتری از باز ترکیبی الکترون/حفره را نشان می دهد و بالعکس، شدت کمتر نشان می دهد که الکترون های برانگیخته شده به دام افتاده است و به طور پایداری از راه فصل مشترک منتقل می شود. نانولوله های SnO₂ بالاترین شدت نشر PL را ارائه می دهد که این سریع ترین نرخ باز ترکیبی بار را تأیید می کند. در مقایسه با نمونه SnO₂ خالص، با معرفی Co₃O₄ به آن، شدت نشر PL به طور چشم گیری کاهش می یابد که نشان می دهد باز ترکیب حامل های بار تا حد زیادی مهار شده است. پیک PL نمونه FCS-1 پس از افزودن دوپنت آهن به Co₃O₄ کاهش بیشتری می یابد و با افزایش مقدار دوپنت به طور تدریجی تا مقدار آهن ۱۰ درصد وزنی کاهش و سپس، افزایش می یابد. بنابراین، در بین همه نمونه ها،

بر دقیقه است. به طور مشخصی ثابت سرعت حاصل از نمونه FCS-2، به ترتیب حدود ۸ و ۵/۹ برابر بیشتر از نمونه‌های SnO_2 و Co_3O_4 تکی است.



شکل ۶. (a) فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات SnO_2 ، Co_3O_4 و نانوکامپوزیت‌های CS، FCS-1، FCS-2، FCS-3 برای تخریب محلول رنگ پایه آبی ۴۱ زیر تابش نور مرئی؛ (b) نمودار $\ln(\frac{C}{C_0})$ مربوطه برحسب زمان تابش برای کاتالیست‌های مختلف.

Figure 6. (a) Photocatalytic activity of SnO_2 ، Co_3O_4 nanoparticles and CS، FCS-1، FCS-2 and FCS-3 nanocomposites for degradation of BB41 dye solution under visible light irradiation; (b) The corresponding $\ln(\frac{C}{C_0})$ diagram versus irradiation time for different catalysts.

۴۱ را دارند. این درحالی است که نمونه‌های SnO_2 کوپل شده با Co_3O_4 درمقایسه با نانوذرات SnO_2 و Co_3O_4 تکی، بهبود قابل توجهی در تخریب رنگ از خود نشان می‌دهند. همچنین، نانوکامپوزیت‌های دوپ شده با آهن تخریب رنگ بهتری را نشان می‌دهند، به طوری که نمونه FCS-2 بهترین راندمان فوتوکاتالیستی برابر با ۹۹/۵ درصد را زیر ۸۰ دقیقه تابش نور مرئی دارد. این فعالیت بالا احتمالاً به دلیل کاهش نرخ نوترکیبی حامل‌های بار تولید شده نوری به دلیل تأثیر هم‌افزایی کوپل شدن دو نیمه‌رسانا برای تشکیل یک ساختار ناهمگون به همراه دوپ شدن با آهن است [۳۴ و ۳۵]. به علاوه، حرکت مؤثر الکترون روی سطح نیز به افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی کمک می‌کند. به هر حال، فعالیت فوتوکاتالیستی با افزایش درصد دوپنت آهن به ۱۵ درصد اتمی به مقدار ۹۴/۵ درصد کاهش می‌یابد.

تأثیر غلظت اولیه محلول روی تخریب فوتوکاتالیستی اغلب ترکیبات آلاینده به وسیله سینتیک شبه مرتبه اول توصیف می‌شود [۳۶]:

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (3)$$

که در آن k ، ثابت سرعت واکنش و زیر تأثیر غلظت مواد رنگزا است. با انتگرال‌گیری از رابطه (۳) می‌توان به رابطه مورد انتظار زیر دست‌یافت:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (4)$$

جایی که C غلظت رنگ در زمان t ، C_0 غلظت اولیه محلول رنگ است. منحنی‌های تخریب نوری رنگ پایه آبی ۴۱ برای فوتوکاتالیست‌های سنتز شده مختلف به صورت نمودار $-\ln(C/C_0)$ برحسب زمان تابش نور مرئی در شکل (۶-ب) ارائه شده است. ثوابت سرعت واکنش برای همه نمونه‌های مورد مطالعه از شیب منحنی $\ln(C/C_0)$ برحسب زمان تابش به دست آمد و مقادیر دست‌یافته در جدول (۲) عرضه شده است؛ مشاهده می‌شود که ثابت سرعت واکنش برای نمونه‌های SnO_2 ، Co_3O_4 ، CS، FCS-1، FCS-2، FCS-3 به ترتیب ۰/۰۰۸۲، ۰/۰۱۱، ۰/۰۱۵۹، ۰/۰۱۹۸، ۰/۰۶۵ و ۰/۰۳۵۵ است.

جدول ۲. مقادیر ثابت سرعت واکنش (k) به دست آمده برای نمونه های مختلف.

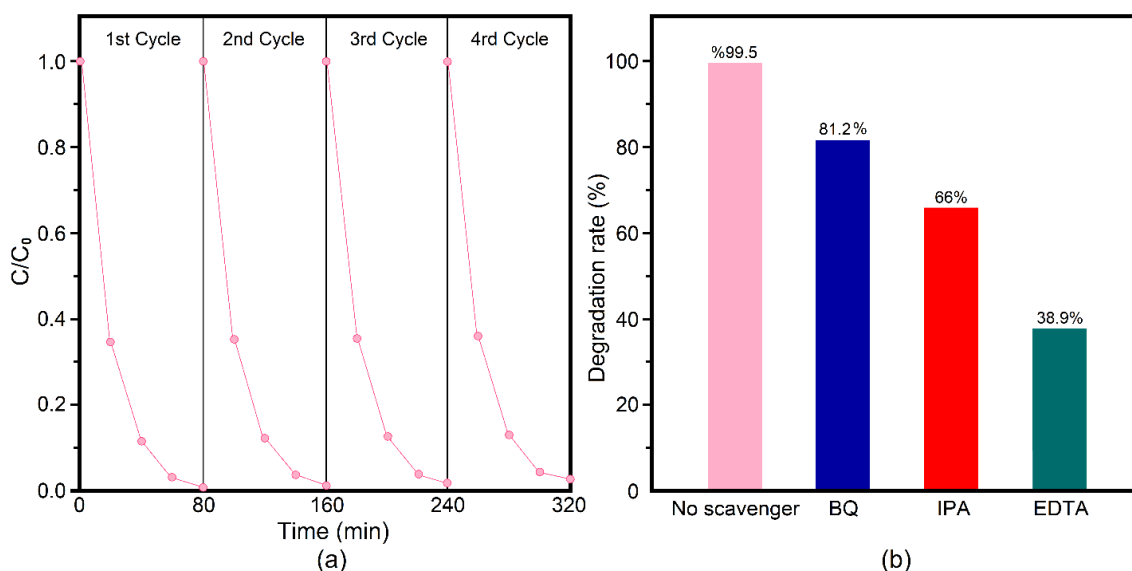
Table 2. Reaction constant rate values (k) obtained for different samples.

Sample	SnO ₂	Co ₃ O ₄	CS	FCS-1	FCS-2	FCS-3
k (×10 ⁻³ , min ⁻¹)	8.2	11	15.9	19.8	65	35.5

افزون بر این، پایداری نوری و قابلیت بازیافت فوتوکاتالیست سنتز شده، به یکی از مشخصه های مهم برای کاربردهای عملی طی ۴ سیکل پیایی ارزیابی شد. پس از هر استفاده، فوتوکاتالیست از ظرف آزمایش حذف و سپس، با آب شست و شو و خشک شد. نتایج آزمایش ها پایداری و بازیافت نانوکامپوزیت FCS-2 به عنوان بهترین نمونه در عملکرد فوتوکاتالیستی در شکل (a-7) آورده شده است. همان طور که در شکل مشاهده می شود، این فوتوکاتالیست پس از ۴ سیکل هنوز راندمان فوتوکاتالیستی بالایی تا حدود ۹۷/۶ درصد از خود نشان می دهد. این کاهش ۱/۹ درصدی در راندمان ممکن است از جذب رنگ روی سطح کاتالیست یا کاهش وزن طی فرایند بازیافت ناشی شود.

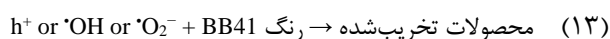
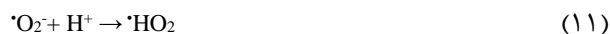
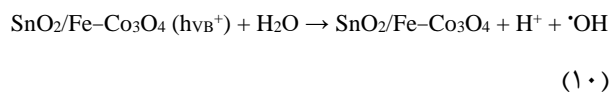
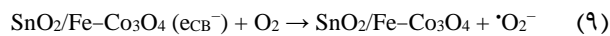
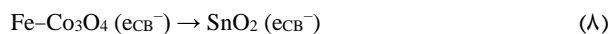
به منظور مطالعه بیشتر گونه های فعال غالب در تجزیه فوتوکاتالیستی، آزمایش های به دام انداختن رادیکال های مربوطه

نمونه FCS-2 انجام شد. در این آزمایش ها، به ترتیب از بنزو کوئینون، تری اتانول آمین و ایزوپروپیل الکل به عنوان به دام گستره های رادیکال سوپراکساید (O₂⁻)، حفره (h⁺) و رادیکال هیدروکسیل (OH[•]) استفاده شد. نتایج آزمایش ها در شکل (b-7) آمده است؛ به طوری که وقتی بنزو کوئینون، تری اتانول آمین و ایزوپروپیل الکل به محلول رنگ پایه آبی ۴۱ اضافه شد، به ترتیب ۸۱/۲، ۶۶ و ۳۸/۹ درصد رنگ تخریب شد. این نشان می دهد که واکنش فوتوکاتالیستی عمدتاً به حفره ها بستگی دارد؛ در حالی که رادیکال های هیدروکسیل و سوپراکساید تنها اثر ناچیزی دارند. بنابراین، تخریب فوتوکاتالیستی بهبود یافته نانوکامپوزیت FCS-2 را می توان به اثر ساختار ناهمگون ایجاد شده اکسید کبالت با دی اکسید قلع و هم چنین، دوپ اتم های آهن در شبکه اکسید کبالت نسبت داد.

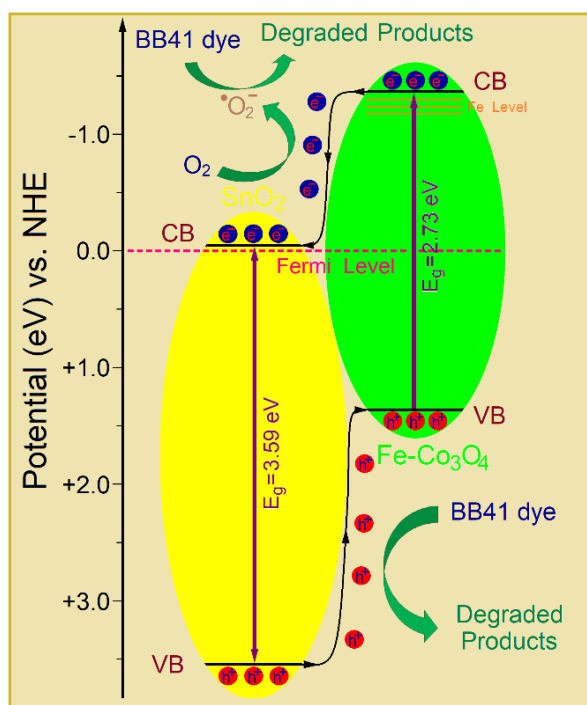


شکل ۷. (a) منحنی پایداری نانوکامپوزیت FCS-2 در تخریب فوتوکاتالیستی رنگ پایه آبی ۴۱. (b) فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت FCS-2 برای تخریب رنگ پایه آبی ۴۱ در حضور گیراندازهای مختلف.

Figure 7. (a) Stability curve of FCS-2 nanocomposite in the photocatalytic degradation of BB41 dye, (b) photocatalytic activity of FCS-2 nanocomposite for degradation of BB41 dye in the presence of different scavengers.



علاوه بر این، مولکول‌های رنگ BB41 جذب شده روی سطح فوتوکاتالیست، ممکن است زیر تابش نور مرئی به حالت تهییج درآید و رنگ برانگیخته شده با روش حساس سازی به نور، الکترون‌ها را به نور رسانش فوتوکاتالیست انتقال دهد.



شکل ۸. دیاگرام طرحواره سازوکار فوتوکاتالیستی ارائه شده برای تخریب رنگ BB41 بر روی نانوکامپوزیت SnO₂/Co₃O₄ دوپ شده با آهن زیر تابش نور مرئی.

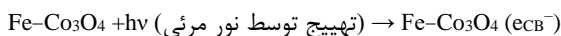
Figure 8. Schematic diagram of the proposed photocatalytic mechanism for the degradation of BB41 dye over SnO₂/Fe-doped Co₃O₄ under visible light irradiation.

برای درک بهتر فرایند تخریب فوتوکاتالیستی بهبود یافته رنگ پایه آبی ۴۱ بر روی سطح نانوکامپوزیت SnO₂/Co₃O₄ دوپ شده با آهن زیر تابش نور مرئی، یک سازوکار احتمالی ارائه شد که طرحواره آن در شکل (۸) نشان داده شده است. موقعیت‌های نوار رسانش (CB) و نوار ظرفیت (VB) متناظر برای SnO₂ و Co₃O₄ را می توان از نظر تئوری با توجه به معادلات تجربی زیر حساب کرد [۳۷]:

$$E_{\text{CB}} = \chi - E_0 - 0.5E_g \quad (۵)$$

$$E_{\text{VB}} = E_g + E_{\text{CB}} \quad (۶)$$

باتوجه به آنالیز لبه نوار، الکترون‌های حاضر در نوار ظرفیت نانولوله‌های SnO₂ با شکاف باند ۳/۵۹ الکترون ولت، در حضور نور مرئی به سختی می توانند برانگیخته شوند، اما با جفت شدن SnO₂ با Co₃O₄ - به دلیل شکاف باند باریک Co₃O₄ - الکترون‌ها می توانند زیر نور مرئی از نوار ظرفیت Co₃O₄ به نوار رسانش آن برانگیخته شوند و سپس، با در نظر گرفتن این موضوع که نوار رسانش SnO₂ (۰/۰۴۵ - الکترون ولت) نسبت به نوار رسانش Co₃O₄ (۱/۳۶۵ - الکترون ولت) پایین تر است، الکترون‌ها از نوار رسانش Co₃O₄ به طرف نوار رسانش SnO₂ حرکت می کنند. البته دوپینگ آهن در ساختار Co₃O₄ نیز می تواند به طور موقت الکترون‌های تولید شده نوری را به دام اندازد و از باز ترکیب سریع آنها جلوگیری کند. از سوی دیگر، حفره‌های تولید شده می توانند از نوار ظرفیت SnO₂ به سمت نوار ظرفیت Co₃O₄ از راه فصل مشترکشان منتقل شوند. این امر به طور مؤثری انتقال بار و جدایش جفت الکترون - حفره تولید شده را بین دو جزء سازنده کامپوزیت تسهیل می کند و منجر به عملکرد فوتوکاتالیستی عالی نانوکامپوزیت SnO₂/Co₃O₄ دوپ شده با آهن می شود. حفره‌های تولید شده دارای قدرت اکسایش بالایی هستند و برای واکنش با H₂O و OH⁻ جذب شده در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل فعال (·OH) مناسباند. واکنش‌های اصلی ممکن در حین تخریب فوتوکاتالیستی رنگ پایه آبی ۴۱ بر روی نانوکامپوزیت SnO₂/Co₃O₄ دوپ شده با آهن زیر تابش نور مرئی چنین بیان می شود:



(۷)

۴. نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، نانوکامپوزیت ناهمگون با رسوب نانوذرات Co_3O_4 دوپ‌شده با مقادیر مختلف ۰، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد اتمی آهن بر روی آرایه‌های نانولوله SnO_2 طراحی شد تا از برتری‌های راه‌بردهای دوپینگ و جفت‌شدن برای بهبود تخریب فوتوکاتالیستی مبتنی بر نور مرئی رنگ پایه آبی ۴۱ بهره‌گرفته شود. نتایج حاصل از آنالیزهای XRD، FESEM و EDS بیانگر تشکیل نانوذرات اکسید کبالت با ساختار اسپینل مکعبی دوپ‌شده با آهن بر روی سطح ردیف‌های منظم نانولوله SnO_2 روتیل با قطر خارجی حدود ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر و ضخامت دیواره تقریباً ۱۵ نانومتر است. نتایج حاصل از آزمایش‌های فعالیت فوتوکاتالیستی نشان داد که بهترین عملکرد برای نانوکامپوزیت $\text{SnO}_2/10 \text{ at. \% Fe-doped } \text{Co}_3\text{O}_4$ با ثابت سرعت واکنش 0.065 بر دقیقه، مشاهده می‌شود که به ترتیب حدود ۸ و $5/9$ برابر سریع‌تر از نانولوله‌های SnO_2 و نانوذرات Co_3O_4 خالص در تخریب رنگ پایه آبی ۴۱ است. فعالیت فوتوکاتالیستی عالی این نانوکامپوزیت را می‌توان عمدتاً به هم‌افزایی مؤثر بین دوپینگ آهن در ساختار Co_3O_4 و جفت‌شدن آن با نانولوله‌های SnO_2 نسبت داد که یک رویکرد فوتوکاتالیستی ناهمگون ساده را ارائه می‌کند. با توجه به نتایج به دست آمده از این تحقیق، باور داریم که این کار می‌تواند چشم‌انداز جدیدی را برای ساخت و استفاده از فوتوکاتالیست‌های ناهمگون با کارایی بالا برای کاربردهای جدید در تخریب رنگ‌های صنعتی و آلاینده‌های مضر باز کند.

مراجع

- [1] Dutta, S., Adhikary, S., Bhattacharya, S., Roy, D., Chatterjee, S., Chakraborty, A., Banerjee, D., Ganguly, A., Nanda, S., & Rajak, P. (2024). Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. *Journal of Environmental Management*, 353, 120103.
- [2] Kolya, H., & Kang C.-W. (2024). Toxicity of metal oxides, dyes, and dissolved organic matter in water: Implications for the environment and human health. *Toxics*, 12(2), 111.
- [3] Lanjwani, M. F., Tuzen, M., Khuhawar, M. Y., & Saleh, T. A. (2024). Trends in photocatalytic degradation of organic dye pollutants using nanoparticles: A review. *Inorganic Chemistry Communications*, 159, 111613.
- [4] Benrighi, Y., Nasrallah, N., Chaabane, T., Sivasankar, V., Darchen, A., & Baaloudj, O. (2021). Characterization of CoCr_2O_4 semiconductor: A prominent photocatalyst in the degradation of basic blue 41 from wastewater. *Optical Materials*, 122, 111819.
- [5] Lim, S., Shi, J. L., von Gunten, U., & McCurry, D. L. (2022). Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review. *Water Research*, 213, 118053.
- [6] Bayantong, A. R. B., Shih, Y. J., Ong, D. C., Abarca, R. R. M., Dong, C. D., & de Luna, M. D. G. (2021). Adsorptive removal of dye in wastewater by metal ferrite-enabled graphene oxide nanocomposites. *Chemosphere*, 274, 129518.
- [7] Zaharia, C., Musteret, C., Petronela, & Afrasinei, M. -Alexandru. (2024). The use of coagulation-flocculation for industrial colored wastewater treatment-(I) The application of hybrid materials. *Applied Sciences*, 14(5), 2184.
- [8] Mansor, E. S., Abdallah, H., & Shaban, A. M. (2024). Highly effective ultrafiltration membranes based on plastic waste for dye removal from water. *Water Environment Research*. 96, e11018.
- [9] Tang, K. H. D., Darwish, N. M., Alkahtani, A. M., AbdelGawwad, M. R., & Karácsony, P. (2022). Biological removal of dyes from wastewater: a review of its efficiency and advances. *Tropical Aquatic and Soil Pollution*, 2(1), 59-75.
- [10] Chong, R., Cheng, X., Wang, B., Li, D., Chang, Z., & Zhang, L. (2016). Enhanced photocatalytic activity of Ag_3PO_4 for oxygen evolution and Methylene blue degeneration: Effect of calcination temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(4), 2575-2582.
- [11] Sadeghzadeh-Attar, A. (2019). Preparation and enhanced photocatalytic activity of Co/F codoped tin oxide nanotubes/nanowires: a wall thickness-dependence study. *Applied Physics A*, 125(11), 768.
- [12] Liu, J., Zhang, Q., Tian, X., Hong, Y., Nie, Y., Su, N., & Fu, C. (2021). Highly efficient photocatalytic degradation of oil pollutants by oxygen deficient SnO_2 quantum dots for water remediation. *Chemical Engineering Journal*, 404, 127146.
- [13] Li, I. C., & Zeng, T. W. (2023). Size dependent photocatalytic activities of rod-shape SnO_2 nanocrystals. *Materials Letters: X*, 17, 100186.
- [14] Yin, J., Huang, S., Jian, Z., Wang, Z., & Zhang, Y. (2015). Fabrication of heterojunction $\text{SnO}_2/\text{BiVO}_4$ composites having enhanced visible light photocatalytic activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 34, 198-204.

- [15] Reddy, C. V., Kakarla, R. R., Shim, J., Zairov, R. R., & Aminabhavi, T. M. (2023). Hydrothermally derived Cr-doped SnO_2 nanoflakes for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical water oxidation performance under visible light irradiation. *Environmental Research*, 217, 114672.
- [16] Liao, R., Han, J., Chen, Z., Wang, J., Wu, H., Huang, S., & Wang, Z. (2022). Facile solvothermal synthesis of nitrogen-doped SnO_2 nanorods towards enhanced photocatalysis. *RSC advances*, 12(44), 28629-28636.
- [17] Fakharian-Qomi, M. J., & Sadeghzadeh-Attar, A. (2020). Template based synthesis of plasmonic Ag-modified $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ nanotubes with enhanced photostability for efficient visible-light photocatalytic H_2 evolution and RhB degradation. *ChemistrySelect*, 5(20), 6001-6010.
- [18] Mayakannan, N. Y., Gopinath, S., Vetrivel, S., & Maharani, N.Y. (2022). Structural, morphological, optical properties of Zr-doped Co_3O_4 nanoparticles. *Particulate Science and Technology*, 40(6), 662-674.
- [19] Huang, R., Huang, S., Chen, D., Zhang, Q., Le, T. T., Wang, Q., & Chen, Z. (2019). Environmentally benign synthesis of Co_3O_4 - SnO_2 heteronanorods with efficient photocatalytic performance activated by visible light. *Journal of colloid and interface science*, 542, 460-468.
- [20] Ni, T., Yang, Z., Zhang, H., Zhou, L., Guo, W., Pan, L., Yang, Z., Chang, K., Ge, & Liu, D. (2022). Peroxymonosulfate activation by $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SnO}_2$ for efficient degradation of ofloxacin under visible light. *Journal of Colloid and Interface Science*, 615, 650-662.
- [21] Suib, S. L. (Ed.). (2013). *New and future developments in catalysis: Catalysis for remediation and environmental concerns*. 1st edition, Elsevier.
- [22] Soni, A., Maru, M. S., Patel, P., Behal, J., Kaushal, D., Kumar, M., & Kumar, S. (2023). Fe-doped nano-cobalt oxide green catalysts for sulfoxidation and photo degradation. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 1-12.
- [23] Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V. K., Sohrabi, M., Mohammadi, S., Golikand, A. N., & Fakhri, A. (2017). Iron doped $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanocomposites synthesized by sol-gel and precipitation method for metronidazole antibiotic degradation. *Materials Science and Engineering C*, 70, 178-183.
- [24] Sadeghzadeh-Attar, A. (2020). Binary Zn-doped $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanotube composites for visible-light-driven photocatalytic degradation of basic blue 41. *ACS Applied Nano Materials*, 3(10), 9931-9942.
- [25] Yousefi, S., & Sadeghzadeh-Attar, A. (2024). Coupling effect of Fe-doped Co_3O_4 nanoparticles with SrTiO_3 nanotubes on the high-efficiency photocatalytic activities of basic violet 16 dye degradation and H_2 evolution. *Inorganic Chemistry Communications*, 162, 112273.
- [26] Sadeghzadeh-Attar, A., & Bafandeh, M. R. (2019). Effect of annealing on UV-visible absorption and photoluminescence behavior of liquid phase deposited TiO_2 nanorods. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 16(6), 2429-2440.
- [27] Makhlouf, S. A., Bakr, Z. H., Aly, K. I., & Moustafa, M. S. (2013). Structural, electrical and optical properties of Co_3O_4 nanoparticles. *Superlattices and Microstructures*, 64, 107-117.
- [28] Kalateh, A., Jalali, A., Kamali Ashtiani, M. J., Mohammadimasoudi, M., Bastami, H., & Mohseni, M. (2023). Resistive switching transparent SnO_2 thin film sensitive to light and humidity. *Scientific Reports*, 13(1), 20036.
- [29] Abrishami-Rad, A., & Sadeghzadeh-Attar, A. (2023). Fe-doped BiVO_4 photocatalyst assisting SnO_2 nanorod arrays for efficient visible-light-driven degradation of Basic Red 46. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 151, 105110.
- [30] Lan, C., Gong, J., Su, Y., Li, K., & Yang, S. (2012). Synthesis and photoluminescence properties of SnO_2/ZnO hierarchical nanostructures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44(4), 791-796.
- [31] Sadeghzadeh-Attar, A., & Bafandeh, M. R. (2018). The effect of annealing temperature on the structure and optical properties of well-aligned 1D SnO_2 nanowires synthesized using template-assisted deposition. *CrystEngComm*, 20(4), 460-469.
- [32] Sadeghzadeh-Attar, A., Akhavan-Safaei, I., & Bafandeh, M. R. (2018). UV-visible absorption and photoluminescence characteristics of SnO_2 nano-tube/wire arrays fabricated by LPD method. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 15(5), 1084-1094.
- [33] Montalvo, D., Gómez, V., de la Cruz, W., Camacho-López, S., Rivero, I., Carrera, K., Orozco, V., Santillán, C., Matutes, J., & Herrera-Zaldívar, M. (2023). Influence of single-ionized oxygen vacancies on the generation of ferromagnetism in SnO_2 and $\text{SnO}_2:\text{Cr}$ nanowires. *Applied Physics A*, 129, 537.
- [34] Kalantari, K., & Asgari, E. (2023). Synthesis of ZnO-ZnS nanocomposite and its application in photocatalytic degradation of azo dye. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(129), 78-97, [In Persian].
- [35] Najafi, N., & Yazdani, F. (2023) A review of photocatalytic water splitting and heterogeneous structures of photocatalysts. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(128), 135-144, [In Persian].
- [36] Tran, H. D., Nguyen, D. Q., Do, P. T., & Tran, U. N. P. (2023). Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: a mini-review and new approach. *RSC Advances*, 13, 16915-16925.
- [37] Silambarasan, R., Perisetti, U. S. S., Pavalamalar, S., & Anbalagan, K. (2024). Enhanced efficiency of photocatalytically synthesised $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ -incorporated $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ nanocomposite and supercapacitor studies. *RSC Advances*, 14, 4153.