

## مطالعه اثر پالادیوم (Pd) و هیدروکسی اپتایت (Hap) بر خواص ساختاری و فوتوکاتالیستی نانوذرات بیسموت تنگستات ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ )

نوع مقاله: علمی پژوهشی

نادر قبادی<sup>۱</sup>، سید علی حسینی مرادی<sup>۲</sup>، ناصر میری<sup>۳\*</sup>

<sup>۱</sup> گروه فیزیک دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ایران

<sup>۲</sup> گروه فیزیک دانشجوی دکتری فیزیک، دانشگاه ملایر

<sup>۳</sup> کارشناس ارشد دانشگاه تربیت مدرس

\* [physicphotonic@yahoo.com](mailto:physicphotonic@yahoo.com)

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۹ اسفند ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۲ آبان ۱۳۹۸

### چکیده:

در این پژوهش نانوذرات بیسموت تنگستات ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) توسط روش هیدروترمال سنتز شد و اصلاح سطح آن به منظور افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی توسط پالادیوم (Pd) و هیدروکسی اپتایت (Hap) صورت گرفت. نمونه  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  از دو جزء فعال در نور مرئی ( $\text{Pd}$ ،  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) و جاذب هیدروکسی اپتایت (Hap) تشکیل شده است. فعالیت نمونه  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  برای تخریب آلاینده فنول بالاتر از نمونه‌هایی است که تنها یک جزء فعال در نور مرئی (مانند  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) دارند. در این پژوهش خواص ساختاری نمونه‌های  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $\text{Pd/Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $\text{Hap/Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  به وسیله طیف‌بینی بازتاب پخش (DRS)، پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) و تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. همچنین خواص فوتوکاتالیستی نمونه‌ها در تخریب آلاینده فنول مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه آزمایش‌های فوتوکاتالیستی انجام شده، نشان داد که فوتوکاتالیست  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  تحت تابش نور مرئی عملکرد بسیار مطلوبی دارد. همچنین نتایج نشان داد که سرعت تخریب فوتوکاتالیستی نمونه  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  نسبت به نمونه  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  بهبود چشمگیری داشته است. این بهبود عملکرد به دلیل عوامل مختلفی از جمله افزایش سطح ویژه، جداسازی مؤثر الکترون‌ها و حفره‌ها، اندازه مناسب شکاف انرژی و همچنین افزایش زمان جذب آلاینده به وسیله هیدروکسی اپتایت می‌باشد.

### کلید واژه:

بیسموت تنگستات ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ )، خواص ساختاری، خواص فوتوکاتالیستی، پالادیوم، هیدروکسی اپتایت

### ۱- مقدمه

در سراسر جهان است. از این رو در دهه گذشته احیاء محیط‌زیست و زدودن آلودگی از آن، یکی از اولویت‌های جهانی بوده است. یکی از روش‌های از بین بردن آلودگی‌ها استفاده از نانو فوتوکاتالیست‌ها است.

در طول دهه‌های اخیر اهمیت اقتصادی و فناورانه فوتوکاتالیست‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است [۱]. آلودگی آب و هوا یکی از مشکلات اصلی محیط‌زیست



روش اول: گسترش پاسخدهی  $TiO_2$  به ناحیه نور مرئی با استفاده از آرایش با یک ماده غیر فلزی یا فلز واسطه مانند  $TiO_2-N$  [۳]،  $TiO_2-S$  [۴] و  $TiO_2-Fe$  [۵].  
روش دوم: استفاده از فوتوکاتالیست‌هایی که در ناحیه نور مرئی فعال هستند مانند اکسیدهای ساده و سولفیدها مانند  $CdS$  [۶] و  $Cu_2O$  [۷]، اکسیدهای پیچیده  $BiVO_4$  [۸]،  $NiTaO_4$  [۹] و  $Bi_2WO_6$  [۱۰ و ۱۱] و سولفیدهای سه تایی [۱۲].

اولین فوتوکاتالیست معرفی شده، تیتانیوم دی اکسید ( $TiO_2$ ) است. تاکنون به طور دقیق مشخص نشده است که اولین بار در چه زمانی از تیتانیوم دی اکسید برای انجام واکنش‌های شیمیایی استفاده شده است. در سال ۱۹۳۸ از تیتانیوم دی اکسید به عنوان کاتالیستی که در حضور نور فعال می‌شد، در صنعت رنگ سازی استفاده شد، اما در گزارش‌های ارائه شده واژه فوتوکاتالیست به کار نرفت و تیتانیوم دی اکسید به عنوان حساس کننده نوری معرفی شد [۱۳]. امروزه فعالیت‌های تحقیقاتی فراوانی در جابجایی اثر فوتوکاتالیستی به سمت نور مرئی متمرکز است [۱۴].  
 $Bi_2MO_6$  ( $W, Mo, Cr = M$ ) ساده‌ترین عضو از خانواده آریویلوس (Aurivillius) است که فرمول کلی آن‌ها به صورت  $Bi_2A_{n-1}B_nO_{3n+3}$  است ( $A=Ca, Sr, Ba, Fe, Na, K, Pb, W, Mo, Ta, Nb, Ti$ ) [۱۵]. بیسموت تنگستات نیمه‌رسانای نوع n با شکاف انرژی بین  $2/6-2/9$  الکترون ولت می‌باشد (۵۵). مقدار شکاف انرژی گزارش شده با توجه به مورفولوژی‌های مختلف آن متفاوت می‌باشد. بیشترین شکاف انرژی مشاهده شده  $2/9$  الکترون ولت می‌باشد که مربوط به ساختار ارتورومبیک آن می‌باشد (۵۶) و

بهبود عملکرد فوتوکاتالیست‌ها به شدت به فناوری وابسته است. به عنوان مثال تولید فوتوکاتالیست‌های نانوذره‌ای، بازده کاتالیستی مواد خاص را به طور چشمگیری افزایش داده است و تنوع کاربردهای آن‌ها توسعه یافته است [۲]. از فوتوکاتالیست‌ها در تولید سطوح ضد بخار، ضد میکروب و خودتمیزشوندگی گرفته تا تصفیه آب و هوا و نیز تولید هیدروژن به کمک انرژی خورشیدی استفاده می‌شود. همه این کاربردها راه خود را به سوی تجاری شدن باز کرده‌اند. به هر حال تحقیقات گسترده‌ای برای بهینه‌سازی بیشتر این فناوری و گسترش طیف کاربردهای بالقوه آن ادامه دارد. هنگامی که فوتوکاتالیست‌ها در معرض طول موج مناسبی از نور قرار بگیرند، واکنش‌های شیمیایی (مانند تجزیه مولکول‌های آلی) را آغاز کرده و با سرعت می‌بخشند. نانو ذرات با توجه به سطح بزرگشان در مقایسه با ذرات بزرگتر یا مواد توده‌ای، به طور قابل توجهی واکنش‌پذیری بیشتری نشان می‌دهند.

تا به امروز، نیمه‌رسانای تیتانیوم دی اکسید به عنوان یک فوتوکاتالیست برای تجزیه بسیاری از ترکیبات آلی شناخته شده است. متأسفانه به دلیل شکاف انرژی بزرگ  $TiO_2$  که حدود  $3/2$  eV می‌باشد، این ماده به تنهایی در محدوده فرابنفش و فرابنفش نزدیک برانگیخته می‌شود، که تنها حدود ۴٪ از طیف نور خورشید را در برمی‌گیرد. به منظور استفاده مؤثر از نور خورشید در ناحیه مرئی ( $\lambda > 400nm$ ) که بزرگترین ناحیه طیف خورشید را شامل می‌شود، توجه ویژه به فوتوکاتالیست‌هایی شده که در ناحیه نور مرئی فعال هستند. به طور کلی دو روش برای تولید فوتوکاتالیست‌های فعال در نور مرئی بررسی شده است.



## ۲-۲- سنتز پالادیوم / بیسموت تنگستات (Pd/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>)

در ابتدا ۱/۲ گرم Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> را در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده و به مدت ۱۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا محلول یکنواختی حاصل شود. سپس ۰/۳۲ گرم تترا آمونیوم پالادیوم کلراید (Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) را با ۱/۹۵ میلی لیتر هیدروژن کلرید مخلوط کرده و سریع به محلول تهیه شده قبلی اضافه شد تا محلول به رنگ سفید درآید. در ادامه محلول به مدت ۲۰ ساعت روی همزن مغناطیسی گذاشته شده، سپس رسوب به دست آمده با آب دیونیزه شسته و در دمای ۹۰°C در فشار یک اتمسفر خشک شد. رسوب خشک شده به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۰۰°C کلسینه شد.

## ۲-۳- سنتز هیدروکسی اپتایت / بیسموت تنگستات (Hap/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>)

ابتدا ۱/۲ گرم Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> با ۰/۰۷ گرم هیدروکسی اپتایت در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و به مدت ۲۰ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس محلول را با آب دیونیزه ۳ بار شسته و در دمای ۹۰°C و فشار یک اتمسفر خشک شده و به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۰۰°C کلسینه شد.

## ۲-۴- سنتز هیدروکسی اپتایت / پالادیوم / بیسموت تنگستات (HAP/ Pd/ Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>)

برای تهیه کامپوزیت Hap/Pd/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> از روش رسوبی-ته نشینی استفاده شد. ابتدا ۱/۲ گرم Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> با ۰/۰۷ گرم هیدروکسی اپتایت در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر

(۵۷). این ماده یک نیمه رسانا با شکاف انرژی غیرمستقیم است [۱۶]. در یک نیمه رسانا با شکاف انرژی غیرمستقیم، باز ترکیب الکترون-حفره بسیار آهسته تر انجام می شود [۱۷].

## ۲- فعالیت های تجربی

مواد مورد نیاز برای سنتز بیسموت تنگستات (Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>)، پالادیوم / بیسموت تنگستات (Pd/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>)، هیدروکسی اپتایت / بیسموت تنگستات (Hap/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>) و هیدروکسی اپتایت / پالادیوم / بیسموت تنگستات Hap/Pd/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> شامل بیسموت نیترات (Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O)، سدیم تنگستات (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>)، اسید نیتریک (HNO<sub>3</sub>) ۶۵٪، تترا آمونیوم پالادیوم کلراید (Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O)، هیدروکسی اپتایت ۹۹٪ (Hap)، هیدروژن کلرید (HCl) بودند که همگی از شرکت مرک خریداری شدند.

## ۲-۱- سنتز نانو ذرات بیسموت تنگستات (Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>)

برای سنتز Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> گل مانند، از روش هیدروترمال استفاده شد. در ابتدا ۰/۹ گرم Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O به ۳۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۳/۵۶ مولار اضافه شد. در ادامه ۲۰ میلی لیتر از محلول ۰/۰۵ مولار سدیم تنگستات را قطره قطره به محلول قبلی اضافه کرده و pH محلول تهیه شده روی ۱ تنظیم و به مدت ۱۲ ساعت روی همزن مغناطیسی گذاشته شد.

رسوب به دست آمده از مرحله ی قبل را به اتوکلاو منتقل کرده و در دمای ۱۶۰°C به مدت ۲۰ ساعت حرارت داده شد. سپس رسوب داخل اتوکلاو را در دمای محیط سرد کرده و با آب دیونیزه دو الی سه بار شستشو داده و سپس در دمای ۸۰°C خشک شد.



(لامپ مرئی ۲۵۰ وات) قرار گرفت. نمونه‌برداری هر ۱۵ دقیقه انجام شد و هر بار به میزان ۴/۵ میلی لیتر نمونه برداشته شد.

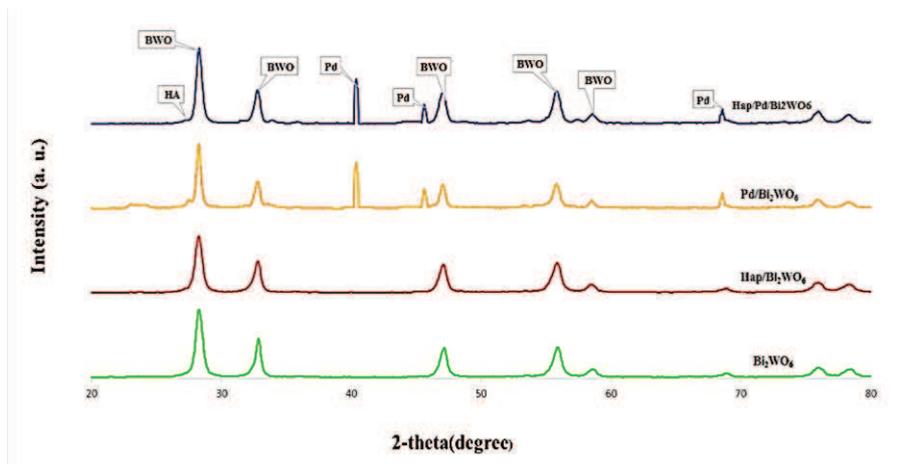
### ۳- بحث

الگوی XRD نانو ذرات  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  سنتز شده به روش هیدروترمال و همچنین نمونه‌های  $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $\text{Hap}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  و  $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  در شکل ۱ نشان داده شده است. نمونه‌ی  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  پنج پراش را نشان می‌دهد، که قوی‌ترین پراش در  $2\theta$   $28^\circ$  و پراش‌های دیگر به ترتیب در  $38.07^\circ$ ،  $46.84^\circ$ ،  $58.4^\circ$  و  $59.48^\circ$  است. ساختار کریستالی (بلوری)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  اورتورومبیک است (JCPDS No. 73-1126). در نمونه  $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  علاوه بر پیک‌های مشخصه  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  پیک‌های موجود در  $2\theta$   $40.11^\circ$  و  $46.65^\circ$  و  $68.11^\circ$  مربوط به ساختار کریستالی Pd می‌باشد (JCPDS NO. 87-0638). ضمناً در سیستم‌های  $\text{Hap}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  و  $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  پیک موجود در  $2\theta$   $27.74^\circ$  به Hap اختصاص یافته است.

حل شد. این محلول به مدت ۱۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی گذاشته شد. سپس ۰/۳۲ گرم تترا آمونیوم پالادیوم کلراید را با ۱/۹۵ میلی لیتر هیدروژن کلرید مخلوط کرده و سریع به محلول قبل اضافه شد تا محلول به رنگ سفید درآید. محلول به مدت ۲۰ ساعت روی همزن مغناطیسی گذاشته شد. سپس رسوب به دست آمده با آب دیونیزه شسته و در دمای  $90^\circ\text{C}$  در فشار یک اتمسفر خشک شد. رسوب خشک شده به مدت ۳ ساعت در دمای  $500^\circ\text{C}$  کلسینه شد.

### ۲-۵- آزمایش‌های فوتوکاتالیستی

برای بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی، تخریب آلاینده فنول توسط نانوذرات  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $\text{Hap}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  و  $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  تحت نور مرئی مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا واکنش به مدت یک ساعت در تاریکی برای رسیدن به تعادل جذب-وا جذب قرار داده شد. در هر آزمایش ۱۰۰ میلی لیتر از محلول آلاینده فنول با غلظت ۱۰ ppm به راکتور شیشه‌ای انتقال یافت و به مدت ۱۸۰ دقیقه تحت نور مرئی



شکل ۱- الگوی XRD نمونه‌های  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $\text{Hap}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  و  $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

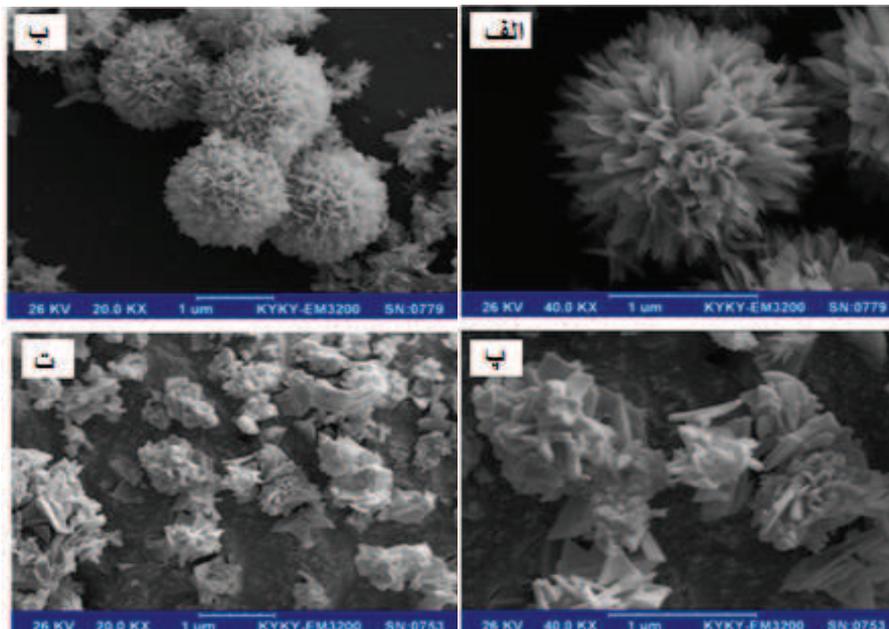


و  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  تقریباً برابر است و این مقدار برای نمونه  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  که دارای تنها یک جزء فعال در نور مرئی است، بیشتر می‌باشد. مقادیر شکاف انرژی نمونه‌های سنتز شده با رسم  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  در مقابل  $h\nu$  به دست آمد ( $2/9 \text{ eV}$  برای  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $2/8 \text{ eV}$  برای  $\text{Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  و  $2/7 \text{ eV}$  برای  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$ ). مقدار شکاف انرژی با اضافه کردن نمونه‌های  $\text{Hap}$  و  $\text{Pd}$  به  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  کاهش پیدا کرده که می‌تواند باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی در نمونه‌های کامپوزیتی شود. بنابراین در مقایسه با فوتوکاتالیست  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  با یک جزء فعال در نور مرئی، انتظار می‌رود عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌های  $\text{Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  و  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  بهتر باشد.

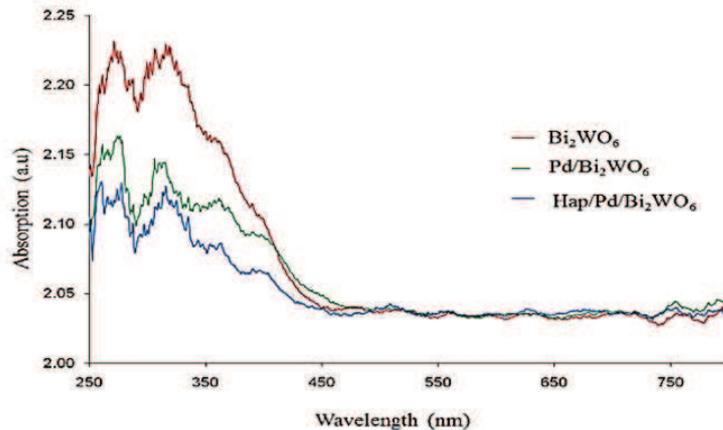
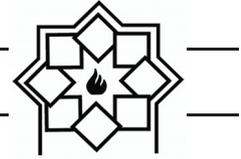
میزان تخریب بر اساس تغییرات غلظت فنول در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه از طریق طیف (UV-Vis) بررسی شد. شکل ۴ کاهش پیک جذبی فنول در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی توسط فوتوکاتالیست  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  را نشان می‌دهد.

مورفولوژی و اندازه ذرات  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  سنتز شده به روش هیدروترمال توسط تصاویر SEM تعیین می‌شود (شکل ۲). (شکل ۲ الف و ب) نشان می‌دهد که  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  تهیه شده یک ماده متخلخل به شکل گل با قطر ۳۰ میکرومتر است که قطر میله‌ها ۲ نانومتر می‌باشد. (شکل ۲ ت و پ) نشان می‌دهد که  $\text{Hap}$  بر روی سطح کامپوزیت قرار گرفته است بدون این که تغییر خاصی در ساختار کامپوزیت ایجاد کند. چنین ساختاری نسبت سطح به حجم بالایی دارد و به همین دلیل برای کاربردهای فوتوکاتالیستی مناسب است. چرا که سطح ویژه بالا سبب کوتاه شدن مسیر رسیدن الکترون و حفره ایجاد شده به سطح و همچنین افزایش سرعت واکنش‌های فوتوالکتروشیمیایی می‌گردد.

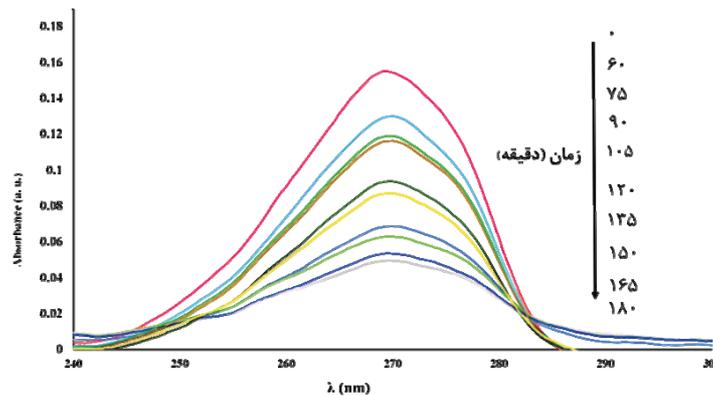
نمودارهای حاصل از داده‌های DRS نمونه‌های  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $\text{Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  و  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  در شکل ۳ قابل مشاهده است. با مقایسه نمودارهای شکل ۳ می‌توان به این نکته پی برد که شکاف انرژی برای نمونه‌های  $\text{Pd/Bi}_2\text{WO}_6$



شکل ۲- تصاویر SEM: الف و ب)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ، پ)  $\text{Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  و ت)  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$ .



شکل ۳- طیف DRS نمونه‌های  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $\text{Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  و  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$ .



شکل ۴- کاهش پیک جذب فنیول با گذشت زمان توسط  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$ .

نمودار  $\ln(C/C_0)$  بر حسب زمان واکنش تخریب آلاینده فنیول توسط فوتوکاتالیست‌های  $\text{Hap/Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $\text{Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  و  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  رسم شده است (شکل ۵). خطی بودن نمودارها، سینتیک شبه درجه اول را تأیید می‌کنند.

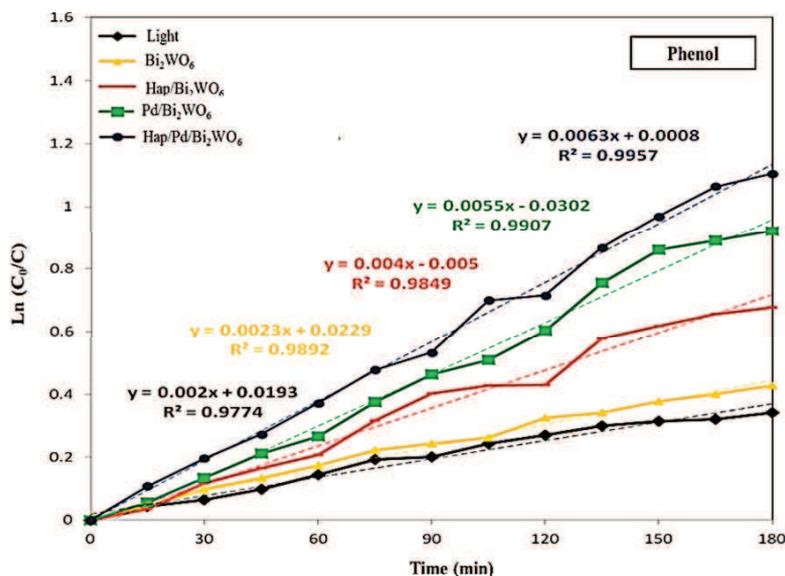
همچنین مقایسه این نمودار نشان می‌دهد خاصیت فوتوکاتالیستی نمونه  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  در یک مدت زمان ثابت از نمونه‌های دیگر بیشتر می‌باشد. همان طور که اشاره شد شیب این نمودارها میزان ثابت سرعت واکنش تخریب را نشان می‌دهد.

سینتیک تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها معمولاً از مدل سینتیکی لانگمویر تبعیت می‌کند. بر اساس این مکانیسم سرعت واکنش (r)، متناسب با سطح اشغال شده کاتالیست ( $\theta$ )، ثابت سرعت (k) و غلظت (C) می‌باشد.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (1)$$

در غلظت‌های پایین، معادله سینتیکی لانگمویر به صورت شبه درجه اول در می‌آید (معادله (۲)):

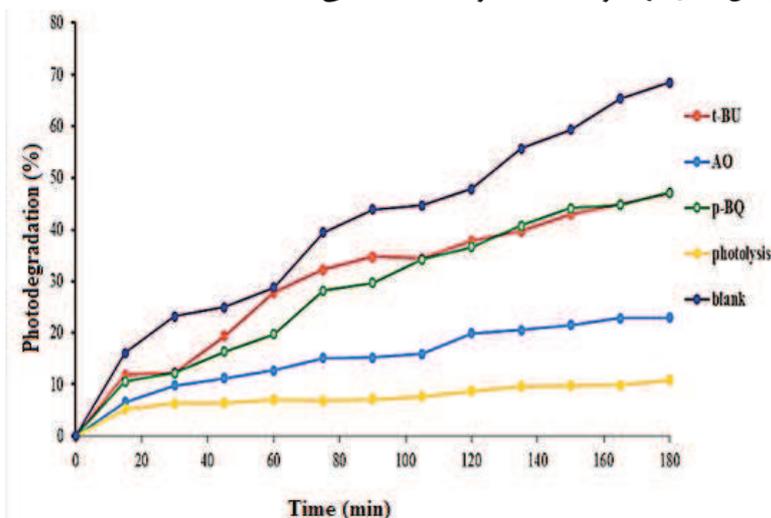
$$\ln(C/C_0) = kt \quad (2)$$



شکل ۵- تعیین ثابت سرعت تخریب فنول توسط فوتوکاتالیست‌های مختلف.

فوتوکاتالیست باعث می‌شود درصد تخریب فنول تحت تأثیر قرار گیرد. به این ترتیب گونه‌های فعال تشکیل شده‌ای که با فنول واکنش داده و سبب تخریب آن‌ها می‌شوند در حضور این تله‌ها به دام افتاده و دیگر آلاینده مورد نظر را تخریب نمی‌کنند و یا درصد تخریب را کاهش می‌دهند.

شکل ۶ ضمن مشخص کردن میزان تأثیر گونه‌های فعال، میزان سهم فوتولیز و جذب سطحی را نیز در مکانیسم تخریب احتمالی فنول در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه توسط Hap/Pd/Bi₂WO₆ مشخص می‌کند. استفاده از ترکیباتی به عنوان تله برای به دام انداختن الکترون‌ها و حفره‌ها و همچنین رادیکال‌های آزاد تولید شده توسط

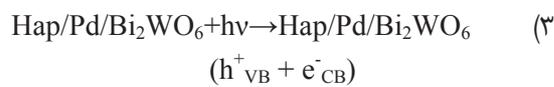


شکل ۶- نمودار درصد بی‌رنگ شدن ۱۰۰ ml محلول ۱۰ ppm در شرایط مختلف: استفاده از نور بدون کاتالیست (photolysis) و با استفاده از ۰/۱ گرم کاتالیست و ۰/۱ گرم t-Bu، AO و BQ.

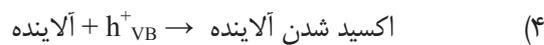


منفی گروه فسفات می‌تواند از طریق نیروی الکتروستاتیک به حفره‌ها متصل شود و به طور چشمگیری باز ترکیب الکترون-حفره را کاهش دهد.

واکنش اکسایش فوتوشیمیایی با جذب فوتون‌های مرئی-فرابنفش توسط ذرات  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  آغاز می‌شود که باعث برانگیختگی الکترونی می‌گردد. با برانگیختگی الکترونی زوج الکترون-حفره ایجاد می‌شود.



پتانسیل اکسایشی بالای حفرات تولید شده، مساحت سطح بالا و قدرت جذب قوی در فوتوکاتالیست منجر به اکسایش مستقیم آلاینده‌های آلی نظیر رنگ به حد واسط‌های فعال می‌شود (معادله ۴).



رادیکال‌های فعال هیدروکسیل نیز از راه‌های مختلفی تولید می‌شوند. یکی از این راه‌ها تجزیه آب (معادله ۵) است. راه دیگر تولید آن، واکنش حفره با  $\text{OH}^-$  است (معادله ۶). رادیکال‌های هیدروکسیل یک اکسنده بسیار قوی با پتانسیل اکسایش ۳/۰۶ الکترون ولت هستند که به صورت غیرگزینشی عمل می‌کنند.



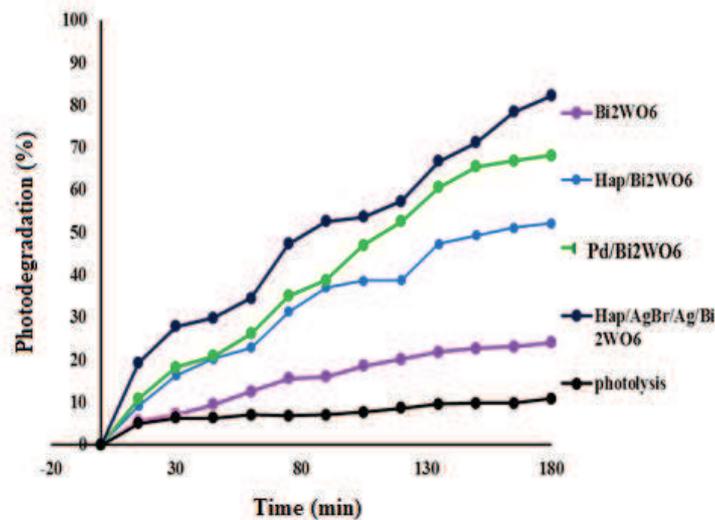
در شکل ۷ تخریب آلاینده فنول به وسیله نمونه‌های  $\text{Hap/Pd/}$  و  $\text{Pd/Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $\text{Hap/Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  نشان داده شده است. نتایج نشان داد که تخریب آلاینده در غیاب فوتوکاتالیست تحت تابش نور مرئی به صورت جزئی صورت گرفته است.

آمونیم اگزالات (AO) به عنوان تله حفره تشکیل شده از برخورد نور با فوتوکاتالیست ( $h^+$ )، ترشیو بوتیل الکل (t-Bu) به عنوان تله رادیکال فعال هیدروکسیل ( $\text{OH}^\bullet$ ) و پارا بنزوکینون (p-BQ) به عنوان تله رادیکال سوپر اکسید ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) شناخته شده‌اند. مطابق شکل ۶ تخریب آلاینده در حضور ترشیو بوتیل الکل و آمونیم اگزالات کاهش چشمگیری دارد، در صورتی که در حضور پارا بنزوکینون این مقدار تغییری نمی‌کند. این مسئله نشان می‌دهد مکانیزم تخریب فنول توسط  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  به طور عمده از طریق حفرات و رادیکال‌های هیدروکسیل پیش می‌رود. همچنین مقدار تخریب آلاینده از طریق فوتولیز نشان می‌دهد که آلاینده مورد بررسی به مقدار بسیار جزئی توسط تابش نور مرئی از بین می‌رود.

فوتوکاتالیست  $\text{Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  بدون Hap توانایی کمی در جذب آلاینده فنول دارد در حالی که فوتوکاتالیست پوشیده شده با Hap به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی و کووالانسی بین گروه هیدروکسیل آلاینده‌ها و Hap در فوتوکاتالیست  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  توانایی جذب بسیار زیادی دارد. برای اثبات این گفته آزمایشی بدون تابش نور مرئی تحت شرایط واکنش یکسان برای آلاینده فنول با فوتوکاتالیست  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  طراحی شد که نتایج آن در شکل ۶ قابل مشاهده می‌باشد.

مقدار آلاینده جذب شده روی فوتوکاتالیست  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  به میزان ۲۳/۱٪ مقدار اولیه آلاینده فنول به دست آمد.

دلیل دیگر افزایش فعالیت فوتوکاتالیست پوشیده شده با Hap ممکن است مربوط به آنیون فسفات Hap باشد. بار



شکل ۷- درصد تخریب محلول ۱۰ ppm فنول در تاریکی، در حضور نور بدون فوتوکاتالیست و در حضور نور مرئی با استفاده از ۰/۰۱ g از کاتالیست‌های مختلف.

پالادیوم در سیستم‌های  $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  و  $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  به انتقال بار سطحی و دستیابی به جدایی کامل حفره‌های نوار ظرفیت  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  کمک می‌کند.

لازم به ذکر است که  $\text{Hap}$  در سیستم فوتوکاتالیستی  $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  به صورت جاذب عمل نموده و باعث می‌شود آلاینده مدت زمان بیشتری در تماس با سطح فوتوکاتالیست قرار گرفته و به این دلیل باعث تخریب بیشتر آلاینده می‌گردد. بنابراین استفاده از یک جاذب ( $\text{Hap}$ ) به صورت همزمان و کارآمد می‌تواند حفره‌های نوار ظرفیت  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  را با قدرت اکسیداسیون قوی، و الکترون‌های نوار هدایت را با قدرت کاهش قوی در دسترس آلاینده قرار دهد. در نتیجه با توجه به دلایل ذکر شده باعث می‌شود فوتوکاتالیست  $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  بیشترین درصد تخریب آلاینده را در بین فوتوکاتالیست‌های  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $\text{Hap}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  داشته باشد [۲۰].

پایداری نانو فوتوکاتالیست  $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  جهت

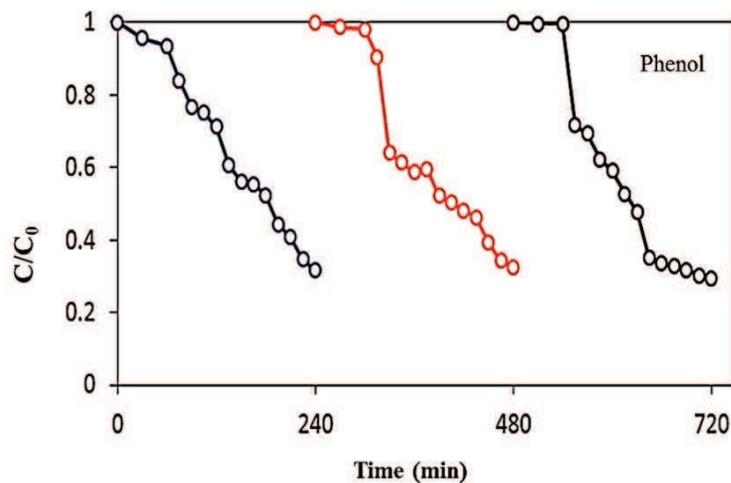
با دقت به شکل ۷ می‌توان پی برد که درصد تخریب آلاینده فنول به ترتیب توسط فوتوکاتالیست‌های  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  و  $\text{Hap}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  افزایش پیدا کرده است، که به صورت زیر قابل شرح می‌باشد.

الکترون‌های نوار هدایت از  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  به راحتی به فلز پالادیوم جریان پیدا می‌کنند ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6 \rightarrow \text{Pd}$ ). دلیل این امر این است که نوار هدایت یا سطح فرمی  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  بالاتر از فلز پالادیوم است، که با مطالعات قبلی در انتقال الکترون از نیمه‌رسانا (مانند  $\text{TiO}_2$ ) به فلز (نقره و طلا) سازگاری دارد [۱۸-۲۰]. این فرآیند انتقال الکترون سریع‌تر از بازترکیب الکترون-حفره بین نوارهای هدایت و ظرفیت در  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  می‌باشد. بنابراین می‌توان مقدار زیادی از الکترون‌های نوار هدایت  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  را در فلز پالادیوم ذخیره کرد. این امر فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتر  $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  از نمونه خالص  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  را به خوبی توضیح می‌دهد. در این فرآیند فلز



فوتوکاتالیستی به کار رفت. شکل ۸ تأیید می‌کند که نمونه  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  در طول فرآیند فوتوکاتالیستی از پایداری خوبی برخوردار است چرا که پس از ۳ بار استفاده متوالی بیش از ۹۵٪ فعالیت اولیه خود را حفظ کرده است. در نتیجه این ماده قابلیت استفاده مجدد به عنوان فوتوکاتالیست را دارد.

تخریب آلاینده فنول تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. نمونه  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  پس از این که در حضور نور یک دوره ۱۸۰ دقیقه‌ای تخریب آلاینده فنول را به صورت جداگانه طی کرد، جمع آوری شده و به آسانی توسط شستشوی ساده بازیابی شد. پس از خشک شدن مجدداً در دو دوره ۱۸۰ دقیقه‌ای دیگر برای فرآیند تخریب



شکل ۸- بازیابی فوتوکاتالیست  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  در تخریب فوتوکاتالیستی فنول.

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  برای ۲/۹ eV،  $\text{Hap/Bi}_2\text{WO}_6$  برای ۲/۸ eV و  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  برای ۲/۷ eV مقدار شکاف انرژی با اضافه کردن نمونه‌های Hap و Pd به  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  کاهش پیدا کرد.

فوتوکاتالیست  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  بدون Hap توانایی کمی در جذب آلاینده فنول از خود نشان داد در حالی که فوتوکاتالیست پوشیده شده با Hap به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی و کووالانسی بین گروه هیدروکسیل آلاینده و Hap در فوتوکاتالیست  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  توانایی جذب بسیار بالاتری از خود نشان داد. درصد تخریب آلاینده فنول به ترتیب توسط فوتوکاتالیست‌های  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ،

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش خواص ساختاری نمونه‌های  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $\text{Hap/Bi}_2\text{WO}_6$ ،  $\text{Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  و  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  به وسیله طیف‌بینی بازتاب پخشی (DRS)، پراش اشعه ایکس (XRD) و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج XRD نشان داد ساختار کریستالی  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  اورتورومبیک است. نتایج DRS نشان داد که شکاف انرژی برای نمونه‌های  $\text{Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  و  $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$  تقریباً برابر است و این مقدار برای نمونه  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  که دارای تنها یک جزء فعال در نور مرئی است، بیشتر می‌باشد. مقادیر شکاف انرژی



- [4] Yu JC, Ho W, Yu J, Yip H, Wong PK, Zhao J, "Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania", *Environmental science & technology*, 39:1175-1179, (2005).
- [5] Zhu J, Ren J, Huo Y, Bian Z, Li H, "Nanocrystalline Fe/TiO<sub>2</sub> Visible Photocatalyst with a Mesoporous Structure Prepared via a Nonhydrolytic Sol-Gel Route" *The Journal of Physical Chemistry C*, 111: 18965-18969, (2007).
- [6] Shanguan, W., & Yoshida, A. (2002). Photocatalytic hydrogen evolution from water on nanocomposites incorporating cadmium sulfide into the interlayer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(47), 12227-12230.
- [7] Kondo, J. (1998). Cu<sub>2</sub>O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation. *Chemical Communications*, (3), 357-358.
- [8] Kudo, A., Omori, K., & Kato, H. (1999). A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO<sub>4</sub> powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties. *Journal of the American Chemical Society*, 121(49), 11459-11467.
- [9] Zou, Z., Ye, J., Sayama, K., & Arakawa, H. (2011). Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. In *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group* (pp. 293-295).
- [10] Zhou, L., Wang, W., & Zhang, L. (2007). Ultrasonic-assisted synthesis of visible-light-induced Bi<sub>2</sub>MO<sub>6</sub> (M= W, Mo) photocatalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 268(1-2), 195-200.
- [11] Zhang, L., Wang, W., Zhou, L., & Xu, H. (2007). Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nano-and microstructures: shape control and Hap/ Pd/ Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> و Hap/ Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, Pd/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> افزایش پیدا کرد. فلز پالادیوم در نمونه‌های Pd/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> و Hap/Pd/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> به انتقال بار سطحی و دستیابی به جدایی کامل حفره‌های نوار ظرفیت Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> کمک کرد. لازم به ذکر است که Hap در سیستم فوتوکاتالیستی Hap/Pd/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> به صورت جاذب عمل نمود و باعث شد آلاینده‌مدت زمان بیشتری در تماس با سطح فوتوکاتالیست قرار گرفته و به این دلیل باعث تخریب بیشتر آلاینده گردید. فوتوکاتالیست Hap/Pd/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> بیشترین درصد تخریب آلاینده را در بین فوتوکاتالیست‌های Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, Hap/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, Pd/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> از خود نشان داد. نمونه Hap/Pd/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> در طول فرآیند فوتوکاتالیستی از پایداری خوبی برخوردار بود و پس از ۳ بار استفاده متوالی بیش از ۹۵٪ فعالیت اولیه خود را حفظ کرد. در نتیجه این ماده قابلیت استفاده مجدد به عنوان فوتوکاتالیست را دارد.

## مراجع

- [1] MR. Hoffmann, ST.Martin, W.Choi, DW. Bahnemann "Environmental applications of semiconductor photocatalysis" *Chemical reviews*, Vol 95:69-96,pp.95
- [2] JM. Coronado, F. Fresno, MD. Hernández-Alonso, Portela, R. "Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications", Springer International Publishing AG. *Green Energy and Technology*, 197: 287- 309, (2013).
- [3] Asahi, R. Y. O. J. I., Morikawa, T. A. K. E. S. H. I., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *science*, 293(5528), 269-271.



size on the Fermi level equilibration. Journal of the American Chemical Society, 126(15), 4943-4950.

associated visible- light- driven photocatalytic activities. Small, 3(9), 1618-1625.

- [12] Fu, H., Pan, C., Yao, W., & Zhu, Y. (2005). Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. The Journal of Physical Chemistry B, 109(47), 22432-22439.
- [13] <http://edu.nano.ir/paper/70>.
- [14] Chaturvedi, S., & Dave, P. N. (2013). Environmental application of photocatalysis. In Materials Science Forum (Vol. 734, pp. 273-294). Trans Tech Publications Ltd.
- [15] Sánchez B, Muñoz-Vicente M, Sánchez-Muñoz M, Portela R, Suárez S, Hernández-Alonso MD, Canela MC, "Indoor Environment Improvement by Using a Safer Photocatalytic System", The Second International Conference on Building Energy and Environment, 656-663, (2012).
- [16] Wang H, Zhang, L, Chen Z, Huanli J, Liu S, Wang Z. & Wang, X, "Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances", Chemical Society Reviews, 43(15), 5234-5244, (2014).
- [17] Utkin V, Roginskaya YE, Voronkova V, Yanovskii V, Venevtsev YN, "Dielectric properties, electrical conductivity, and relaxation phenomena in ferroelectric Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>", physica status solidi (a), 59:75-82, (1980).
- [18] Tada, H., Mitsui, T., Kiyonaga, T., Akita, T., & Tanaka, K. (2006). All-solid-state Z-scheme in CdS–Au–TiO<sub>2</sub> three-component nanojunction system. Nature materials, 5(10), 782-786.
- [19] Hirakawa, T., & Kamat, P. V. (2005). Charge separation and catalytic activity of Ag@ TiO<sub>2</sub> core– shell composite clusters under UV– irradiation. Journal of the American Chemical Society, 127(11), 3928-3934.
- [20] Subramanian, V., Wolf, E. E., & Kamat, P. V. (2004). Catalysis with TiO<sub>2</sub>/gold nanocomposites. Effect of metal particle