

مطالعه اثر پالادیوم (Pd) و هیدروکسی اپتایت (Hap) بر خواص ساختاری و فتوکاتالیستی نانوذرات بیسموت تنگستات (Bi_2WO_6)

نوع مقاله: علمی پژوهشی

نادر قبادی^۱، سید علی حسینی مرادی^۲، ناصر میری^{*۳}^۱ گروه فیزیک دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ایران^۲ گروه فیزیک دانشجوی دکتری فیزیک، دانشگاه ملایر^۳ کارشناس ارشد دانشگاه تربیت مدرس* physicphotonic@yahoo.com

چکیده:

در این پژوهش نانوذرات بیسموت تنگستات (Bi_2WO_6) توسط روش هیدروترمال سنتر شد و اصلاح سطح آن به منظور افزایش خاصیت فتوکاتالیستی توسط پالادیوم (Pd) و هیدروکسی اپتایت (Hap) صورت گرفت. نمونه $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ از دو جزء فعال در نور مرئی (Hap و Bi_2WO_6) و جاذب هیدروکسی اپتایت (Hap) تشکیل شده است. فعالیت نمونه $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ برای تخریب آلاند فنول بالاتر از نمونه‌هایی است که تنها یک جزء فعال در نور مرئی (Bi_2WO_6) دارد. در این پژوهش خواص ساختاری نمونه‌های $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ، Hap ، Bi_2WO_6 ، $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ، Bi_2WO_6 به وسیله طیف‌بینی بازتاب پختی (DRS)، پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. همچنین خواص فتوکاتالیستی نمونه‌ها در تخریب آلاندگی فنول مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه آزمایش‌های فتوکاتالیستی انجام شده، نشان داد که فتوکاتالیست $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ تحت تابش نور مرئی عملکرد بسیار مطلوبی دارد. همچنین نتایج نشان داد که سرعت تخریب فتوکاتالیستی نمونه $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ نسبت به نمونه Bi_2WO_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 آلاند به وسیله هیدروکسی اپتایت می‌باشد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۹ اسفند ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۲ آبان ۱۳۹۸

کلید واژه:

بیسموت تنگستات (Bi_2WO_6)، خواص ساختاری، خواص فتوکاتالیستی، پالادیوم، هیدروکسی اپتایت

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

۱- مقدمه

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



روش اول: گسترش پاسخدهی TiO_2 به ناحیه نور مرئی با استفاده از آلایش با یک ماده غیر فلزی یا فلز واسطه مانند TiO_2-S ،^[۳] TiO_2-Fe ،^[۴] و TiO_2-N ^[۵]

روش دوم: استفاده از فوتوكاتالیست‌هایی که در ناحیه نور مرئی فعال هستند مانند اکسیدهای ساده و سولفیدها مانند CdS و Cu_2O ^[۶]، اکسیدهای پیچیده $BiVO_4$ ^[۷]، $NiTaO_4$ ^[۹]، Bi_2WO_6 ^[۱۰] و Bi_2WO_6 ^[۱۱] سه تایی .^[۱۲]

اولین فوتوكاتالیست 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 فوتوكاتالیست به کار نرفت و تیتانیوم دی اکسید به عنوان حساس کننده نوری معرفی شد [۱۳]. امروزه فعالیت‌های تحقیقاتی فراوانی در جابجایی اثر فوتوكاتالیستی به سمت نور مرئی متمرکز است [۱۴].

Bi_2MO_6 ($M = Cr, Mo, W$) ساده‌ترین عضو از خانواده آریویلوس (Aurivillius) است که فرمول کلی آن‌ها به $Bi_2A_{n-1}B_nO_{3n+3}$ است (A=Ca, Sr, Ba, Fe, B=Ti, Nb, Ta, Mo, W, Pb, K, Na تنگستات نیمه‌رسانای نوع n با شکاف انرژی بین ۲/۶-۲/۹ الکترون ولت می‌باشد (۵۵). مقدار شکاف انرژی گزارش شده با توجه به مورفولوژی‌های مختلف آن متفاوت می‌باشد. بیشترین شکاف انرژی مشاهده شده ۲/۹ الکترون ولت می‌باشد که مربوط به ساختار ارتورومبیک آن می‌باشد (۵۶) و

بهبود عملکرد فوتوكاتالیست‌ها به شدت به فناوری وابسته است. به عنوان مثال تولید فوتوكاتالیست‌های نانوذره‌ای، بازده کاتالیستی مواد خاص را به طور چشمگیری افزایش داده است و تنوع کاربردهای آن‌ها توسعه یافته است [۲]. از فوتوكاتالیست‌ها 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 فوتوكاتالیست‌ها در معرض طول موج مناسبی از نور قرار بگیرند، واکنش‌های شیمیایی (مانند تجزیه مولکول‌های آلی) را آغاز کرده و یا سرعت می‌بخشند. نانوذرات 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 فوتوكاتالیست برای تجزیه بسیاری از ترکیبات آلی شناخته شده است. متأسفانه به دلیل شکاف انرژی بزرگ TiO_2 که حدود $3/2\text{ eV}$ می‌باشد، این ماده به تههایی در محدوده فرابنفش و فرابنفش تزدیک برانگیخته می‌شود، که تنها حدود ۴٪ از طیف نور خورشید را در برمی‌گیرد. به منظور استفاده مؤثر از نور خورشید در ناحیه مرئی ($\lambda > 400\text{ nm}$) که بزرگ‌ترین ناحیه طیف خورشید را شامل می‌شود، توجه ویژه به فوتوكاتالیست‌هایی شده که در ناحیه نور مرئی فعال هستند. به طور کلی دو روش برای تولید فوتوكاتالیست‌های فعال در نور مرئی بررسی شده است.



۲-۲- سنتز پالادیوم / بیسموت تنگستات (Pd/Bi₂WO₆)

در ابتدا ۱/۲ گرم Bi₂WO₆ 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(NH₃)₄)Cl₂.H₂O 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.

۳-۲- سنتز هیدروکسی اپتایت / بیسموت تنگستات (Hap/Bi₂WO₆)

ابتدا ۱/۲ گرم Bi₂WO₆ 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.

۴-۲- سنتز هیدروکسی اپتایت / پالادیوم / بیسموت تنگستات (HAP/ Pd/ Bi₂WO₆)

برای تهییه کامپوزیت Hap/Pd/Bi₂WO₆ از روش رسوبی-تنهشینی استفاده شد. ابتدا ۱/۲ گرم Bi₂WO₆ 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، بازتر کیب الکترون-حفره بسیار آهسته‌تر انجام می‌شود [۱۷].

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد مورد نیاز برای سنتز بیسموت تنگستات (Bi₂WO₆), پالادیوم / بیسموت تنگستات (Pd/Bi₂WO₆), هیدروکسی اپتایت / بیسموت تنگستات (Hap/Bi₂WO₆) و هیدروکسی اپتایت / پالادیوم / بیسموت تنگستات (Hap/Pd/Bi₂WO₆) شامل بیسموت نیترات (Bi(NO₃)₃.2H₂O)، سدیم تنگستات (Na₂WO₄), اسید نیتریک (HNO₃) ۵٪، تترا آمونیوم پالادیوم کلراید (Pd(NH₃)₄)Cl₂.H₂O، هیدروژن کلرید (HCl) ۹۹٪، هیدروکسی اپتایت ۰/۹٪، بودند که همگی از شرکت مرک خردباری شدند.

۲-۱- سنتز نانو ذرات بیسموت تنگستات (Bi₂WO₆)

برای سنتز Bi₂WO₆ گل مانند، از روش هیدروترمال استفاده شد. در ابتدا ۰/۹ گرم Bi(NO₃)₃.2H₂O 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 مرحله‌ی 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. نمونه برداری هر ۱۵ دقیقه انجام شد و هر بار به میزان ۴/۵ میلی لیتر نمونه برداشته شد.

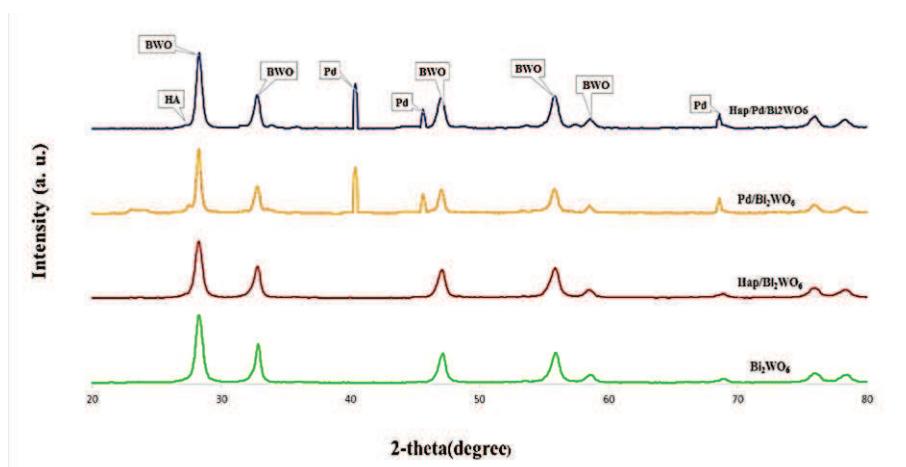
۳- بحث

الگوی XRD نانوذرات Bi_2WO_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 Bi_2WO_6 پنج پراش را نشان می‌دهد، که قوی‌ترین پراش در $2\theta = 28^\circ$ و پراش‌های دیگر به ترتیب در $38/0.7^\circ$, $46/84^\circ$, $40/11^\circ$, $46/65^\circ$ و $59/48^\circ$ است. ساختار کریستالی (بلوری) Bi_2WO_6 اورتورومیک است (JCPDS No. 73-1126). در نمونه $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ علاوه بر پیک‌های مشخصه Bi_2WO_6 پیک‌های موجود در $2\theta = 27/74^\circ$ به Hap اختصاص یافته است.

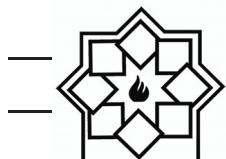
حل شد. این محلول به مدت ۱۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی گذاشته شد. سپس $0/32$ گرم تترا آمونیوم پالادیوم کلراید را با $1/95$ میلی لیتر هیدروژن کلرید مخلوط کرده و سریع به محلول قبل اضافه شد تا محلول به رنگ سفید درآید. محلول به مدت ۲۰ ساعت روی همزن مغناطیسی گذاشته شد. سپس رسوب به دست آمده با آب دیونیزه شسته و در دمای 90°C در فشار یک اتمسفر خشک شد. رسوب خشک شده به مدت ۳ ساعت در دمای 500°C کلسینه شد.

۴-۵- آزمایش‌های فوتوكاتالیستی

برای بررسی عملکرد فوتوكاتالیستی، تخریب آلاینده‌فنول توسط نانوذرات $\text{Hap}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, Bi_2WO_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-واجدب قرار داده شد. در هر آزمایش ۱۰۰ میلی لیتر از محلول آلاینده فنول با غلظت 10 ppm به راکتور شیشه‌ای انتقال یافت و به مدت ۱۸۰ دقیقه تحت نور مرئی



شکل ۱- الگوی XRD نمونه‌های $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ و $\text{Hap}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, Bi_2WO_6

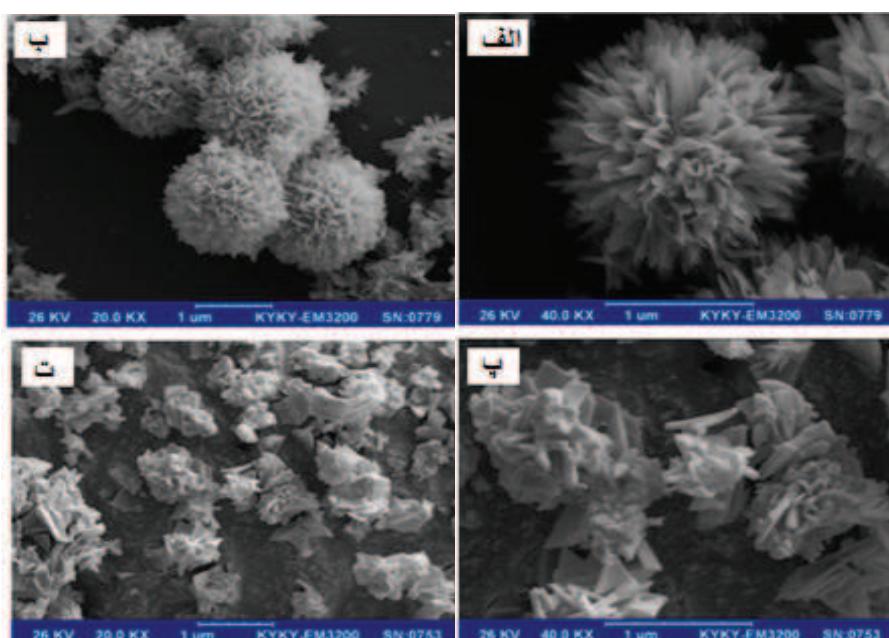


و $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ تقریباً برابر است و این مقدار برای نمونه Bi_2WO_6 که دارای تنها یک جزء فعال در نور مرئی است، بیشتر می‌باشد. مقادیر شکاف انرژی نمونه‌های سنتز شده با رسم $(\alpha h\nu)^{1/2}$ در مقابل $h\nu$ به دست آمد (2.9 eV برای $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, 2.8 eV برای Bi_2WO_6 و 2.7 eV برای $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$). مقدار شکاف انرژی با اضافه کردن نمونه‌های Hap و Pd به Bi_2WO_6 کاهش پیدا کرده که می‌تواند باعث افزایش فعالیت فوتوكاتالیستی در نمونه‌های کامپوزیتی شود. بنابراین در مقایسه با فوتوكاتالیست Bi_2WO_6 با یک جزء فعال در نور مرئی، انتظار می‌رود عملکرد فوتوكاتالیستی نمونه‌های $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ و $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ بهتر باشد.

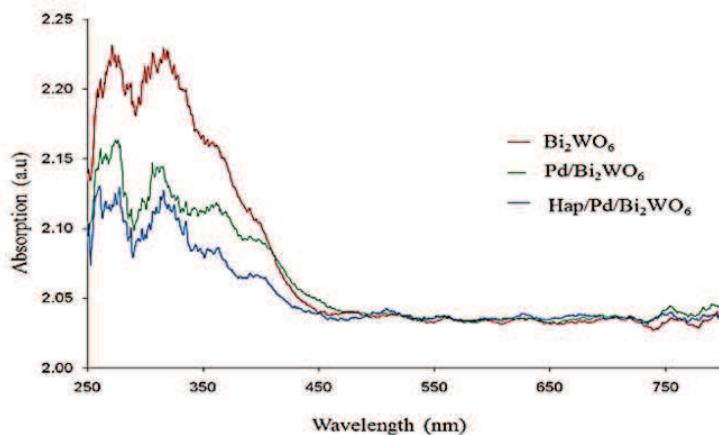
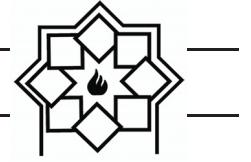
میزان تخریب بر اساس تعییرات غلظت فنول در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه از طریق طیف (UV-Vis) بررسی شد. شکل ۴ کاهش پیک جذبی فنول در فرآیند تخریب فوتوكاتالیستی توسط فوتوكاتالیست $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ را نشان می‌دهد.

مورفولوژی و اندازه ذرات Bi_2WO_6 سنتز شده به روش هیدروترمال توسط تصاویر SEM تعیین می‌شود (شکل ۲). (شکل ۲ الف و ب) نشان می‌دهد که Bi_2WO_6 تهیه شده یک ماده متخلخل به شکل گل با قطر $30 \text{ }\mu\text{m}$ میکرومتر است که قطر میله‌ها $2 \text{ }\mu\text{m}$ می‌باشد. (شکل ۲ ت و پ) نشان می‌دهد که Hap بر روی سطح کامپوزیت قرار گرفته است بدون این که تغییر خاصی در ساختار کامپوزیت ایجاد کند. چنین ساختاری نسبت سطح به حجم بالای دارد و به همین دلیل برای کاربردهای فوتوكاتالیستی مناسب است. چرا که سطح ویژه بالا سبب کوتاه شدن مسیر رسیدن الکترون و حفره ایجاد شده به سطح و همچنین افزایش سرعت واکنش‌های فوتوكاتروشیمیایی می‌گردد.

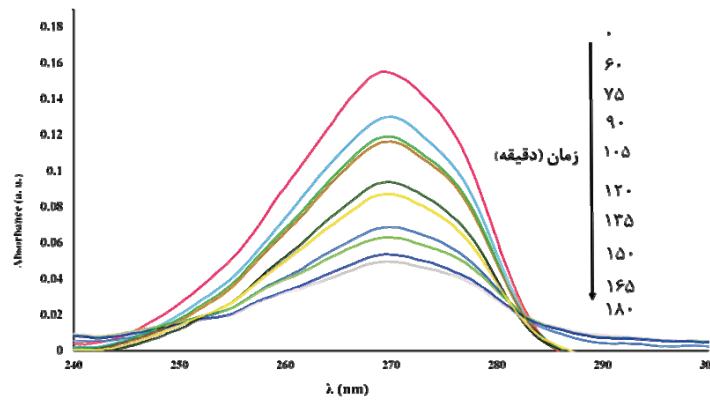
نمودارهای حاصل از داده‌های DRS نمونه‌های Bi_2WO_6 , $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ و $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ در شکل ۳ قابل مشاهده است. با مقایسه نمودارهای شکل ۳ می‌توان به این نکته پی برد که شکاف انرژی برای نمونه‌های $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$



شکل ۲ - تصاویر SEM: (الف و ب) Bi_2WO_6 , (پ) $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ و (ت) $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$.



شکل ۳- طیف DRS نمونه‌های .Hap/Pd/Bi₂WO₆ و Pd/Bi₂WO₆ ،Bi₂WO₆



شکل ۴- کاهش پیک جذبی فنول با گذشت زمان توسط .Hap/Pd/Bi₂WO₆

نمودار $\ln(C/C_0)$ بر حسب زمان واکنش تخریب آلینده‌فنول توسط فتوکاتالیست‌های، Hap/Bi₂WO₆، Hap/Pd/Bi₂WO₆ و Pd/Bi₂WO₆ رسم شده است (شکل ۵). خطی بودن نمودارها، سینتیک شبه درجه اول را تأیید می‌کنند.

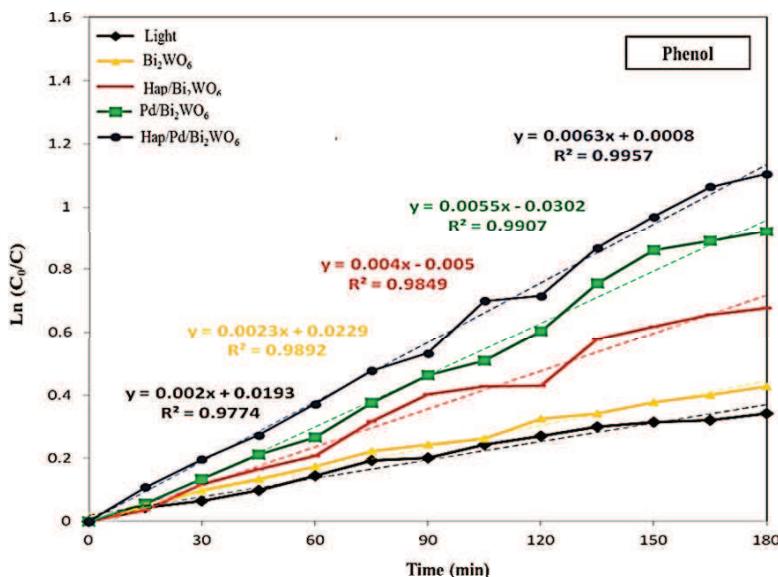
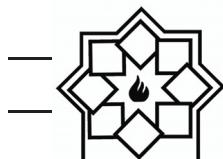
همچنین مقایسه این نمودار نشان می‌دهد خاصیت فتوکاتالیستی نمونه Hap/Pd/Bi₂WO₆ در یک مدت زمان ثابت از نمونه‌های دیگر بیشتر می‌باشد. همان‌طور که اشاره شد شبیه این نمودارها میزان ثابت سرعت واکنش تخریب را نشان می‌دهد.

سینتیک تخریب فتوکاتالیستی آلینده‌ها عموماً از مدل سینتیکی لانگمویر تبعیت می‌کند. بر اساس این مکانیسم سرعت واکنش (r)، متناسب با سطح اشغال شده کاتالیست (θ)، 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)):

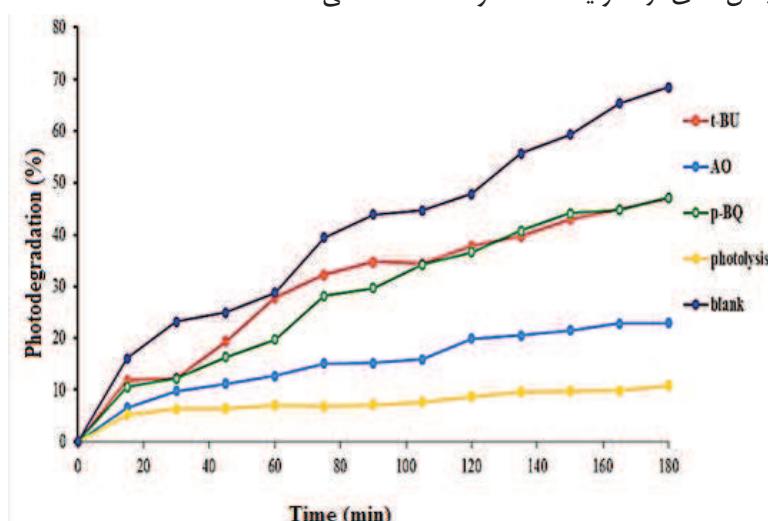
$$\ln(C/C_0) = kt \quad (2)$$



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

فوتوكاتالیست 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

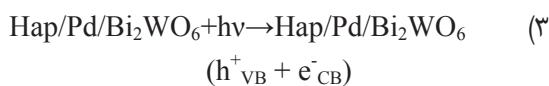


شکل ۶- نمودار درصد بی‌رنگ شدن ۱۰۰ ml ۱۰ ppm ۱۰۰ ml محلول فنول در شرایط مختلف: استفاده از نور بدون کاتالیست و با استفاده از ۱/۰ گرم کاتالیست و ۱/۰ گرم t-Bu و AO و p-BQ و photolysis



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 فتوشیمیایی با جذب فوتون‌های مرئی-فرابنفش توسط ذرات آغاز Hap/Pd/Bi₂WO₆ 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 فتوکاتالیست منجر به اکسایش مستقیم آلایینده‌های آلی نظیر رنگ به حد واسطه‌های 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 OH⁻ است (معادله ۶). رادیکال‌های هیدروکسیل یک اکسیده بسیار قوی با پتانسیل اکسایش ۳/۰۶ الکترون ولت هستند که به صورت غیرگزینشی عمل می‌کنند.



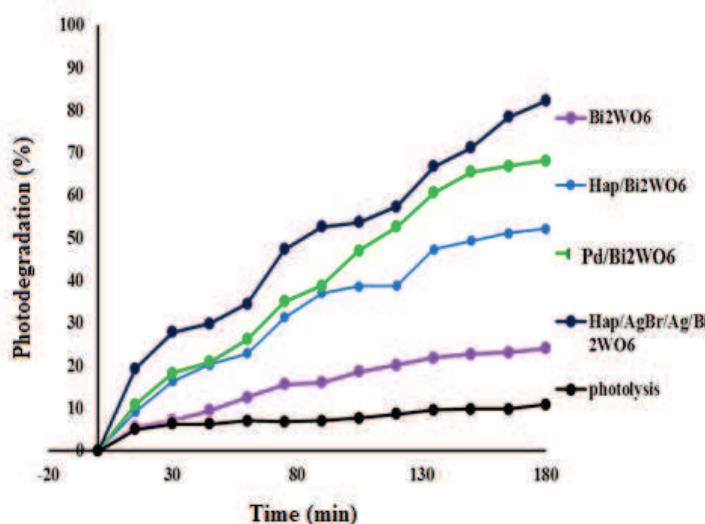
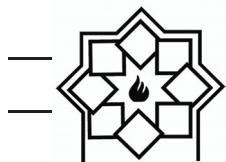
در شکل ۷ تخریب آلایینده‌فنول به وسیله نمونه‌های Hap/Pd/Bi₂WO₆, Hap/Bi₂WO₆, Bi₂WO₆ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که تخریب آلایینده در غیاب فتوکاتالیست تحت تابش نور مرئی به صورت جرئی صورت گرفته است.

آمونیوم اگزالت (AO) به عنوان تلهٔ حفره تشکیل شده از برخورد نور با فتوکاتالیست (h⁺), ترشیو بوتیل الکل (t-Bu) به عنوان تلهٔ رادیکال فعال هیدروکسیل (OH⁻) و پارا بنزوکینون (p-BQ) به عنوان تلهٔ رادیکال سوپر اکسید (O₂^{•-}) شناخته شده‌اند. مطابق شکل ۶ تخریب آلایینده در حضور ترشیو بوتیل الکل و آمونیوم اگزالت کاهش چشمگیری دارد، در صورتی که در حضور پارا بنزوکینون این مقدار تغییری نمی‌کند. این مسئله نشان می‌دهد مکانیزم تخریب فنول توسط Hap/Pd/Bi₂WO₆ به طور عمدۀ از طریق حفرات و رادیکال‌های هیدروکسیل پیش می‌رود. همچنین مقدار تخریب آلایینده از طریق فوتولیز نشان می‌دهد که آلایینده مورد بررسی به مقدار بسیار جزئی توسط تابش نور مرئی از بین می‌رود.

فوتوکاتالیست Hap بدون Pd/Bi₂WO₆ توانایی کمی در جذب آلایینده فنول دارد در حالی که فتوکاتالیست پوشیده شده با Hap به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی و کووالانسی بین گروه هیدروکسیل آلایینده‌ها و Hap در فتوکاتالیست Hap/Pd/Bi₂WO₆ توانایی جذب بسیار زیادی دارد. برای اثبات این گفته آزمایشی بدون تابش نور مرئی تحت شرایط واکنش یکسان برای آلایینده‌فنول با فتوکاتالیست Hap/Pd/Bi₂WO₆ طراحی شد که نتایج آن در شکل ۶ قابل مشاهده می‌باشد.

مقدار آلایینده جذب شده روی فتوکاتالیست Hap/Pd/Bi₂WO₆ به میزان ۲۳/۱٪ مقدار اولیه آلایینده‌فنول به دست آمد.

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



شکل ۷- درصد تخریب محلول ۰ ۰ ppm فنول در تاریکی، در حضور نور بدون فتوکاتالیست و در حضور نور مرئی با استفاده از ۱ g / ۰ از کاتالیست‌های مختلف.

پالادیوم در سیستم‌های Pd/ Bi₂WO₆ و Pd/ Bi₂WO₆ به انتقال بار سطحی و دستیابی به جدایی کامل Hap/ Bi₂WO₆ کمک می‌کند. حفره‌های نوار ظرفیت Bi₂WO₆ لازم به ذکر است که Hap در سیستم فتوکاتالیستی / Hap/ Bi₂WO₆ به صورت جاذب عمل نموده و باعث می‌شود Pd/Bi₂WO₆ به آینده‌مدت زمان بیشتری در تماس با سطح فتوکاتالیست قرار گرفته و به این دلیل باعث تخریب بیشتر آینده می‌گردد. بنابراین استفاده از یک جاذب (Hap) به صورت Bi₂WO₆ همزمان و کارآمد می‌تواند حفره‌های نوار ظرفیت Bi₂WO₆ را با قدرت اکسیداسیون قوی، و الکترون‌های نوار هدایت را با قدرت کاهش قوی در دسترس آینده قرار دهد. در نتیجه با توجه به دلایل ذکر شده باعث می‌شود فتوکاتالیست Hap/Pd/Bi₂WO₆ بیشترین درصد تخریب آینده را در بین فتوکاتالیست‌های Bi₂WO₆, Bi₂WO₆، Hap/ Bi₂WO₆ و Pd/Bi₂WO₆ داشته باشد [۲۰].

پایداری نانو فتوکاتالیست Hap/Pd/Bi₂WO₆ جهت

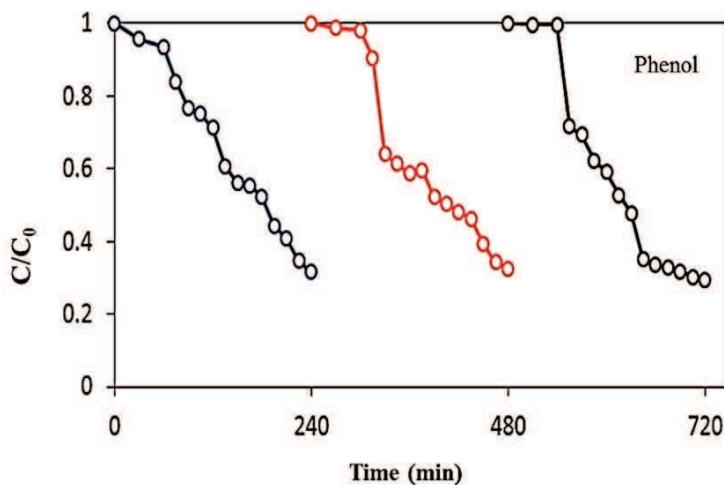
با دقت به شکل ۷ می‌توان پی بردن که درصد تخریب آینده‌فنول به ترتیب توسط فتوکاتالیست‌های Bi₂WO₆, Hap/ Pd/ Bi₂WO₆, Hap/ Bi₂WO₆, Pd/ Bi₂WO₆ افزایش پیدا کرده است، که به صورت زیر قابل شرح می‌باشد.

الکترون‌های نوار هدایت از Bi₂WO₆ به راحتی به فلز پالادیوم جریان پیدا می‌کنند (Bi₂WO₆ → Pd). دلیل این امر این است که نوار هدایت یا سطح فرمی Bi₂WO₆ بالاتر از فلز پالادیوم است، که با مطالعات قبلی در انتقال الکترون از نیمه‌رسانا (مانند TiO₂) به فلز (نقره و طلا) سازگاری دارد [۱۸-۲۰]. این فرآیند انتقال الکترون سریع‌تر از بازترکیب الکترون-حفره بین نوارهای هدایت و ظرفیت در Bi₂WO₆ می‌باشد. بنابراین می‌توان مقدار زیادی از الکترون‌های نوار هدایت Bi₂WO₆ را در فلز پالادیوم ذخیره کرد. این امر فعالیت فتوکاتالیستی بالاتر Pd/Bi₂WO₆ از نمونه خالص Bi₂WO₆ را به خوبی توضیح می‌دهد. در این فرآیند فلز



فتوکاتالیستی به کار رفت. شکل ۸ تأیید می‌کند که نمونه Hap/Pd/Bi₂WO₆ در طول فرآیند فتوکاتالیستی 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 فتوکاتالیست را دارد.

تخرب آلینده‌فنول تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. نمونه Hap/Pd/Bi₂WO₆ پس از این که در حضور نور یک دوره ۱۸۰ دقیقه‌ای تخریب آلینده‌فنول 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



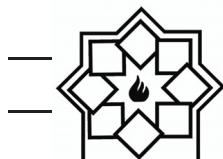
شکل ۸- بازیابی فتوکاتالیست فنول.

Pd/Bi₂WO₆ برای ۲/۹ eV، Bi₂WO₆ ۲/۸ eV برای Hap/Pd/Bi₂WO₆ به دست آمد. مقدار شکاف انرژی با اضافه کردن نمونه‌های Hap و Pd به Bi₂WO₆ کاهش پیدا کرد.

فتوکاتالیست Pd/Bi₂WO₆ بدون Hap توانایی کمی در جذب آلینده‌فنول از خود نشان داد در حالی که فتوکاتالیست پوشیده شده با Hap به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی و کووالانسی بین گروه هیدروکسیل آلینده و Hap در فتوکاتالیست Hap/Pd/Bi₂WO₆ توانایی جذب بسیار بالاتری از خود نشان داد. درصد تخریب آلینده‌فنول به ترتیب توسط فتوکاتالیست‌های Bi₂WO₆.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش خواص ساختاری نمونه‌های Bi₂WO₆، Hap/Pd/Bi₂WO₆، Hap/Bi₂WO₆، Pd/Bi₂WO₆ و سیله طیفبینی بازتاب پخشی (DRS)، پراش اشعه ایکس (XRD) و تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج XRD نشان داد ساختار کریستالی Bi₂WO₆ اورتورومیبیک است. نتایج DRS نشان داد که شکاف انرژی برای نمونه‌های Hap/Pd/Bi₂WO₆ و Pd/Bi₂WO₆ تقریباً برابر است و این مقدار برای نمونه Bi₂WO₆ 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/TiO₂ Visible Photocatalyst with a Mesoporous Structure Prepared via a Nonhydrolytic Sol– Gel Route" The Journal of Physical Chemistry C, 111: 18965-18969, (2007).
- [6] Shangguan, 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). Cu₂O 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 BiV₀4 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 Bi₂MO₆ (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). Bi₂WO₆ nano-and microstructures: shape control and

Hap/ Pd/ Bi₂WO₆ و Hap/ Bi₂WO₆ Pd/Bi₂WO₆ افزایش پیدا کرد. فلز پالادیوم در نمونه‌های Hap/Pd/Bi₂WO₆ به انتقال بار سطحی و دستیابی به جدایی کامل حفره‌های نوار ظرفیت Bi₂WO₆ کمک کرد. لازم به ذکر است که Hap در سیستم فوتوکاتالیستی Hap/Pd/Bi₂WO₆ به صورت جاذب عمل نمود و باعث شد آلینده‌مدت زمان بیشتری در تماس با سطح فوتوکاتالیست قرار گرفته و به این دلیل باعث تخریب بیشتر آلینده گردید. فوتوکاتالیست Hap/Pd/Bi₂WO₆ بیشترین درصد تخریب آلینده را در بین فوتوکاتالیست‌های Hap/Bi₂WO₆, Hap/ Bi₂WO₆, Bi₂WO₆ از خود نشان داد. نمونه Hap/Pd/Bi₂WO₆ 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.Chi, 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 Bi₂WO₆. 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 Bi₂WO₆", 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–TiO₂ three-component nanojunction system. Nature materials, 5(10), 782-786.
- [19] Hirakawa, T., & Kamat, P. V. (2005). Charge separation and catalytic activity of Ag@ TiO₂ 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 TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle