فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۸، شماره‌ی ۴، زمستان ۱۳۹۸

مطالعه اثر پالادیوم (Pd) و هیدروکسی اپتایت (Hap) بر خواص ساختاری و فوتوکاتالیستی 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

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۹ اسفند ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۲ آبان ۱۳۹۸

کلید واژه:

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

چکیده:

در این پژوهش نانوذرات بیسموت تنگستات (Bi_2WO_6) توسط روش هیدروترمال سنتز شد و اصلاح سطح آن به منظور افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی توسط پلادیوم (Pd) و هیدروکسی اپتایت (Hap) صورت گرفت. نمونه $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ از دو جزء فعال در نور مرئی (Pd، Bi_2WO_6) و جاذب هیدروکسی اپتایت (Hap) تشکیل شده است. فعالیت نمونه $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ برای تخریب آلاینده فنول بالاتر از نمونه‌هایی است که تنها یک جزء فعال در نور مرئی (مانند Bi_2WO_6) دارند. در این پژوهش خواص ساختاری نمونه‌های Bi_2WO_6، Pd/Bi_2WO_6، $Hap\ Bi_2WO_6$، $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ به وسیلهٔ طیف‌بینی بازتاب پخشی (DRS)، پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) و تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. همچنین خواص فوتوکاتالیستی نمونه‌ها در تخریب آلایندگی فنول مورد بررسی قرار گرفت. نتیجهٔ آزمایش‌های فوتوکاتالیستی انجام شده، نشان داد که فوتوکاتالیست $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ تحت تابش نور مرئی عملکرد بسیار مطلوبی دارد. همچنین نتایج نشان داد که سرعت تخریب فوتوکاتالیستی نمونه $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ 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، اندازهٔ مناسب شکاف انرژی و همچنین افزایش زمان جذب آلاینده به وسیلهٔ هیدروکسی اپتایت می‌باشد.

۱- مقدمه

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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.5.2]

بهبود عملکرد فوتوکاتالیست‌ها به شدت به فناوری وابسته است. به عنوان مثال تولید فوتوکاتالیست‌های نانوذره‌ای، بازدهٔ 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 تصفیهٔ آب و هوا و نیز تولید هیدروژن به کمک انرژی خورشیدی استفاده می‌شود. همهٔ 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 یا 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 ۳/۲ eV می‌باشد، این ماده به تنهایی در محدودهٔ فرابنفش و فرابنفش نزدیک برانگیخته می‌شود، که تنها حدود ۴٪ از طیف نور خورشید را در برمی‌گیرد. به منظور استفادهٔ مؤثر از نور خورشید در ناحیهٔ مرئی (λ>400nm) که بزرگترین ناحیه طیف خورشید را شامل می‌شود، توجهٔ 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.

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-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]، Bi_2WO_6 [۱۰و۱۱] 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 واژهٔ فوتوکاتالیست به کار نرفت و تیتانیوم دی اکسید به عنوان حساس کنندهٔ 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 (Fe, A=Ca Sr, Ba, B= Ti, Nb, Ta, Mo, W, Pb,K ,Na) [۱۵]. بیسموت تنگستات نیمه‌رسانای نوع n با شکاف انرژی بین ۲/۹-۲/۶ 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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.5.2]

۵۷). این ماده یک نیمه‌رسانا با شکاف انرژی غیرمستقیم است [۱۶]. در یک نیمه‌رسانا با شکاف انرژی غیرمستقیم، بازترکیب الکترون-حفره بسیار آهسته‌تر انجام می‌شود [۱۷].

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد مورد نیاز برای سنتز بیسموت تنگستات (Bi_2WO_6)، پالادیوم/ بیسموت تنگستات (Pd/Bi_2WO_6)، هیدروکسی اپتایت/ بیسموت تنگستات (Hap/Bi_2WO_6) و هیدروکسی اپتایت/ پالادیوم/بیسموت تنگستات $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ شامل بیسموت نیترات ($Bi(NO_3)_3.2H_2O$)، سدیم تنگستات (Na_2WO_4)، اسید نیتریک (HNO_3) ٪۶۵، تترا آمونیوم پالادیوم کلراید ($Pd(NH_3)_4)Cl_2.H_2O$)، هیدروکسی اپتایت ٪۹۹ (Hap)، هیدروژن کلرید (HCl) بودند که همگی از شرکت مرک خریداری شدند.

۲-۱- سنتز نانو ذرات بیسموت تنگستات (Bi_2WO_6)

برای سنتز Bi_2WO_6 گل مانند، از روش هیدروترمال استفاده شد. در ابتدا ۰/۹ گرم $Bi(NO_3)_3.2H_2O$ به ۳۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۳/۵۶ مولار اضافه شد. در ادامه ۲۰ میلی‌لیتر 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.

۲-۲- سنتز پالادیوم/ بیسموت تنگستات (Pd/Bi_2WO_6)

در ابتدا ۱/۲ گرم Bi_2WO_6 را در ۱۰۰ میلی‌لیتر 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 ($Pd(NH_3)_4)Cl_2.H_2O$) را با ۱/۹۵ میلی‌لیتر 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_2WO_6)

ابتدا ۱/۲ گرم Bi_2WO_6 با ۰/۰۷ گرم هیدروکسی اپتایت در ۱۰۰ میلی‌لیتر 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 ($HAP/Pd/Bi_2WO_6$)

برای تهیه کامپوزیت $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ از روش رسوبی_ته‌نشینی استفاده شد. ابتدا ۱/۲ گرم Bi_2WO_6 با ۰/۰۷ گرم هیدروکسی اپتایت در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.5.2]

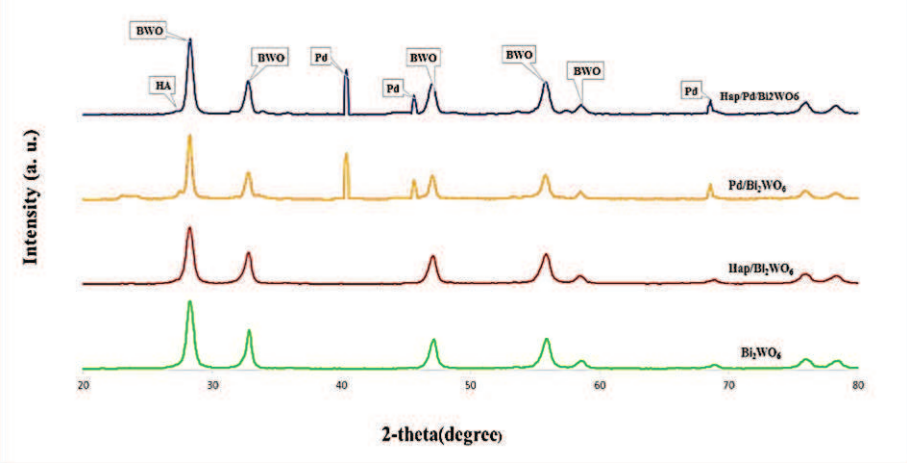
حل شد. این محلول به مدت ۱۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی گذاشته شد. سپس ۰/۳۲ گرم تترا آمونیوم پالادیوم کلراید را با ۱/۹۵ میلی‌لیتر هیدروژن کلرید مخلوط کرده و سریع به محلول قبل اضافه شد تا محلول به رنگ سفید درآید. محلول به مدت ۲۰ ساعت روی همزن مغناطیسی گذاشته شد. سپس رسوب به دست آمده با آب دیونیزه شسته و در دمای ۹۰°C در فشار یک اتمسفر خشک شد. رسوب خشک شده به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۰۰°C کلسینه شد.

۲-۵- آزمایش‌های فوتوکاتالیستی

برای بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی، تخریب آلاینده‌فنول توسط نانوذرات Bi_2WO_6، Pd/Bi_2WO_6، Hap/Bi_2WO_6، $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ تحت نور مرئی مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا واکنش به مدت یک ساعت در تاریکی برای رسیدن به تعادل جذب-واجذب 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 (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 Bi_2WO_6 سنتز شده به روش هیدروترمال و همچنین نمونه‌های Pd/Bi_2WO_6، Hap/Bi_2WO_6 و $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ در شکل ۱ نشان داده شده است. نمونه‌ی Bi_2WO_6 پنج پراش را نشان می‌دهد، که قوی‌ترین پراش در 2θ ۲۸° و پراش‌های دیگر به ترتیب در ۳۸/۰۷°، ۴۶/۸۴°، ۵۸/۴° و ۵۹/۴۸° است. ساختار کریستالی (بلوری) Bi_2WO_6 اورتورومبیک است (JCPDS No. 73-1126). در نمونهٔ Pd/Bi_2WO_6 علاوه بر پیک‌های مشخصهٔ Bi_2WO_6 پیک‌های موجود در 2θ، ۴۰/۱۱° و ۴۶/۶۵° و ۶۸/۱۱° مربوط به ساختار کریستالی Pd می‌باشد (JCPDS NO. 87-0638). ضمناً در سیستم‌های Hap/Bi_2WO_6 و $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ پیک‌موجود در 2θ، ۲۷/۷۴° به Hap اختصاص یافته است.



شکل ۱- الگوی XRD نمونه‌های Bi_2WO_6، Pd/Bi_2WO_6، Hap/Bi_2WO_6 و $Hap/Pd/Bi_2WO_6$.

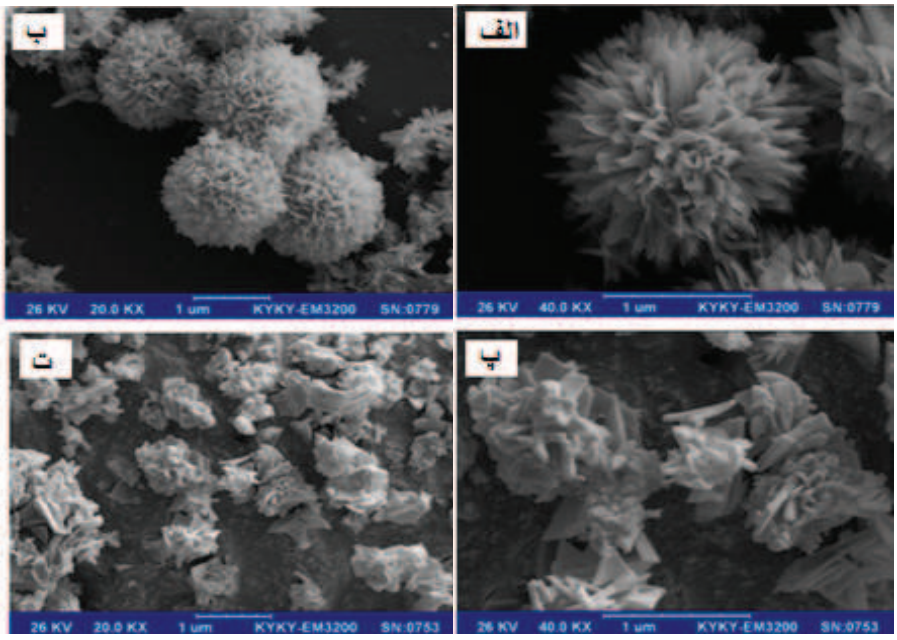
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.5.2]

مورفولوژی و اندازه ذرات Bi_2WO_6 سنتز شده به روش هیدروترمال توسط تصاویر SEM تعیین می‌شود (شکل ۲). (شکل۲ الف و ب) نشان می‌دهد که Bi_2WO_6 تهیه شده یک مادهٔ متخلخل به شکل گل با قطر ۳۰ میکرومتر است که قطر میله‌ها ۲ نانومتر می‌باشد. (شکل ۲ت و پ) نشان می‌دهد که Hap بر روی سطح کامپوزیت قرار گرفته است بدون این‌که 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 ویژهٔ بالا سبب کوتاه شدن مسیر رسیدن الکترون و حفرهٔ ایجاد شده به سطح و همچنین افزایش سرعت واکنش‌های فوتوالکتروشیمیایی می‌گردد.

نمودارهای حاصل از داده‌های DRS نمونه‌های Bi_2WO_6، Pd/Bi_2WO_6 و $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ در شکل ۳ قابل مشاهده است. با مقایسه نمودارهای شکل۳ می‌توان به این نکته پی برد که شکاف انرژی برای نمونه‌های Pd/Bi_2WO_6 و $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ تقریباً برابر است و این مقدار برای نمونهٔ Bi_2WO_6 که دارای تنها یک جزء فعال در نور مرئی است، بیشتر می‌باشد. مقادیر شکاف انرژی نمونه‌های سنتز شده با رسم $(\alpha hv)^{1/2}$ در مقابل hv به دست آمد (۲/۹ eV برای Bi_2WO_6، ۲/۸ eV برای Pd/Bi_2WO_6 و ۲/۷ eV برای $Hap/Pd/Bi_2WO_6$). مقدار شکاف انرژی با اضافه کردن نمونه‌های Hap و Pd به Bi_2WO_6 کاهش پیدا کرده که می‌تواند باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی در نمونه‌های کامپوزیتی شود. بنابراین در مقایسه با فوتوکاتالیست Bi_2WO_6 با یک جزء فعال در نور مرئی، انتظار می‌رود عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌های Pd/Bi_2WO_6 و $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ بهتر باشد.

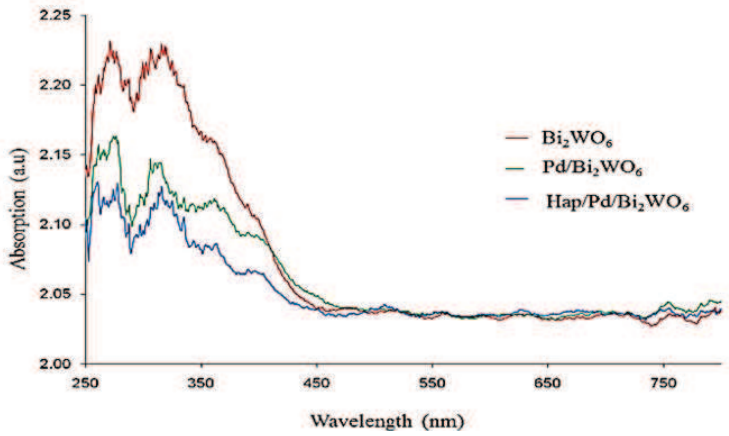
میزان تخریب بر اساس تغییرات غلظت فنول در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه از طریق طیف (UV-Vis) بررسی شد. شکل۴ کاهش پیک جذبی فنول در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی توسط فوتوکاتالیست$Hap/Pd/Bi_2WO_6$ را نشان می‌دهد.



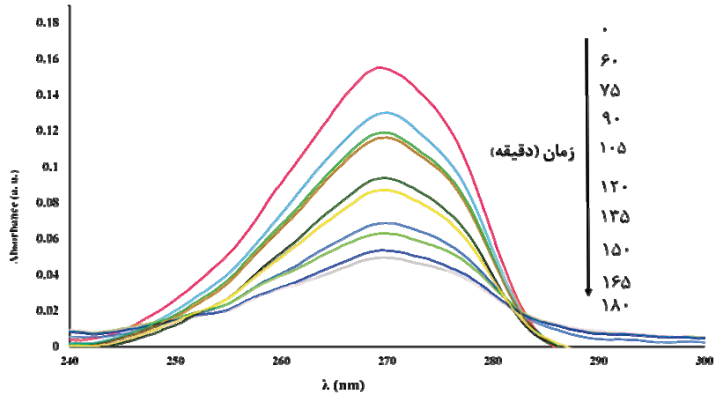
شکل ۲- تصاویر SEM: الف و ب) Bi_2WO_6، **پ)** Pd/Bi_2WO_6 **و ث)** $Hap/Pd/Bi_2WO_6$.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.5.2]



شکل ۳- طیف DRS نمونه‌های Bi_2WO_6، Pd/Bi_2WO_6 و $Hap/Pd/Bi_2WO_6$.



شکل ۴- کاهش پیک جذبی فنول با گذشت زمان توسط $Hap/Pd/Bi_2WO_6$.

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

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta = \frac{KC}{1+KC} \qquad (۱$$

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

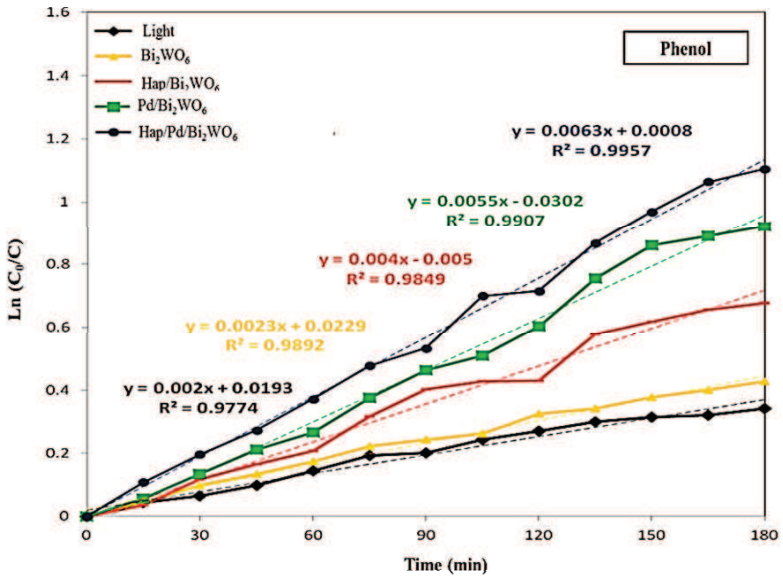
$$Ln\,(C/C_0) = kt \qquad (۲$$

نمودار $Ln(C/C_0)$ بر حسب زمان واکنش تخریب آلاینده‌فنول توسط فوتوکاتالیست‌های، Hap/Bi_2WO_6، Pd/Bi_2WO_6 و $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ رسم شده است (شکل ۵). خطی بودن نمودارها، سینتیک شبه درجه اول را تأیید می‌کنند.

همچنین مقایسه این نمودار نشان می‌دهد خاصیت فوتوکاتالیستی نمونهٔ $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ 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.

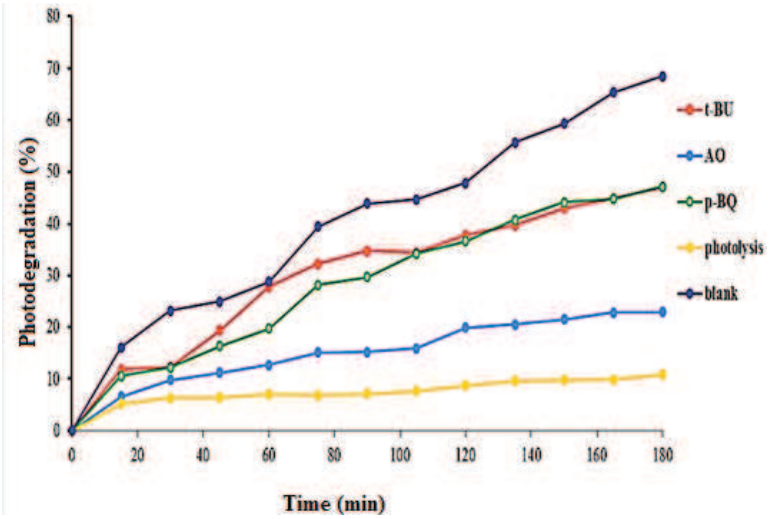
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.5.2]



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

شکل۶ 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 $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ مشخص می‌کند. استفاده از ترکیباتی به عنوان تله برای به دام انداختن الکترون‌ها و حفره‌ها و همچنین رادیکال‌های آزاد تولید شده توسط 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- نمودار درصد بی‌رنگ شدن ml ۱۰۰ محلول ppm ۱۰ فنول در شرایط مختلف: استفاده از نور بدون کاتالیست (photolysis) و با استفاده از ۰/۰۱ گرم کاتالیست و ۰/۱ گرم t-Bu، AO و BQ.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.5.2]

آمونیوم اگزالات (AO) به عنوان تلهٔ حفرهٔ تشکیل شده از برخورد نور با فوتوکاتالیست (h^+)، ترشیو بوتیل الکل (t-Bu) به عنوان تلهٔ رادیکال فعال هیدروکسیل ($OH^{\bullet}$) و پارا بنزوکینون (p-BQ) به عنوان تلهٔ رادیکال سوپر اکسید ($O_2^{\bullet-}$) شناخته شده‌اند. مطابق شکل ۶ تخریب آلاینده در حضور ترشیو بوتیل الکل و آمونیوم اگزالات کاهش چشمگیری دارد، در صورتی که در حضور پارا بنزوکینون این مقدار تغییری نمی‌کند. این مسئله نشان می‌دهد مکانیزم تخریب فنول توسط $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ 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 Pd/Bi_2WO_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 $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ توانایی جذب بسیار زیادی دارد. برای اثبات این گفته آزمایشی بدون تابش نور مرئی تحت شرایط واکنش یکسان برای آلاینده‌فنول با فوتوکاتالیست $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ طراحی شد که نتایج آن در شکل۶ قابل مشاهده می‌باشد.

مقدار آلاینده جذب شده روی فوتوکاتالیست $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ به میزان ۲۳/۱٪ مقدار اولیه آلاینده‌فنول به دست آمد.

دلیل دیگر افزایش فعالیت فوتوکاتالیست پوشیده شده با Hap ممکن است مربوط به آنیون فسفات Hap باشد. بار 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 $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ آغاز می‌شود که باعث برانگیختگی الکترونی می‌گردد. با برانگیختگی الکترونی زوج الکترون-حفره ایجاد می‌شود.

$$Hap/Pd/Bi_2WO_6+h\nu \rightarrow Hap/Pd/Bi_2WO_6 (h^+_{VB} + e^-_{CB}) \quad (۳$$

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).

$$\text{آلاینده} + h^+_{VB} \rightarrow \text{اکسید شدن آلاینده} \quad (۴$$

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

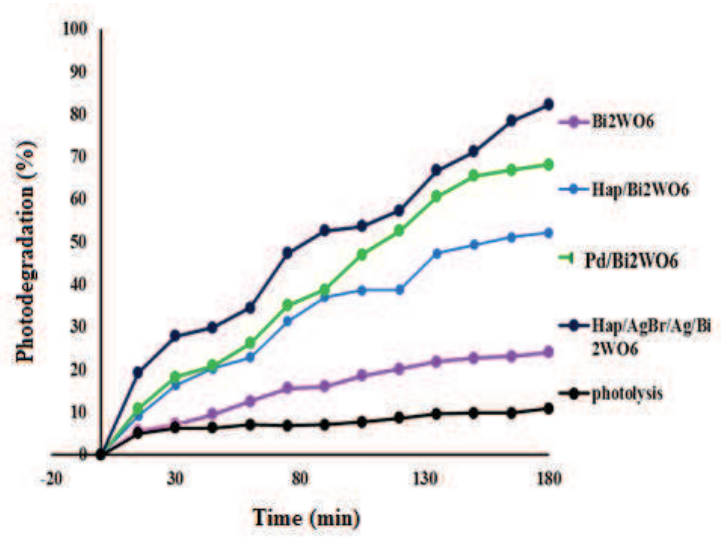
$$h^+_{VB} + H_2O \rightarrow H^+ + OH^{\bullet} \quad (۵$$

$$h^+_{VB} + OH^- \rightarrow OH^{\bullet} \quad (۶$$

در شکل ۷ تخریب آلاینده‌فنول به وسیلهٔ نمونه‌های Bi_2WO_6، Hap/Bi_2WO_6، Pd/Bi_2WO_6 و Hap/Pd/ Bi_2WO_6 نشان داده شده است. نتایج نشان داد که تخریب آلاینده در غیاب فوتوکاتالیست تحت تابش نور مرئی به صورت جزئی صورت گرفته است.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.5.2]



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

با دقت به شکل ۷ می‌توان پی برد که درصد تخریب آلاینده‌فنول به ترتیب توسط فوتوکاتالیست‌های Bi_2WO_6، Pd/Bi_2WO_6، Hap/Bi_2WO_6 و $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ افزایش پیدا کرده است، که به صورت زیر قابل شرح می‌باشد.

الکترون‌های نوار هدایت از Bi_2WO_6 به راحتی به فلز پالادیوم جریان پیدا می‌کنند ($Bi_2WO_6 \rightarrow Pd$). دلیل این امر این است که نوار هدایت یا سطح فرمی Bi_2WO_6 بالاتر از فلز پالادیوم است، که با مطالعات قبلی در انتقال الکترون از نیمه‌رسانا (مانند TiO_2) به فلز (نقره و طلا) سازگاری دارد [۲۰-۱۸]. این فرآیند انتقال الکترون سریع‌تر از بازترکیب الکترون-حفره بین نوارهای هدایت و ظرفیت در Bi_2WO_6 می‌باشد. بنابراین می‌توان مقدار زیادی از الکترون‌های نوار هدایت Bi_2WO_6 را در فلز پالادیوم ذخیره کرد. این امر فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتر Pd/Bi_2WO_6 از نمونهٔ خالص Bi_2WO_6 را به خوبی توضیح می‌دهد. در این فرآیند فلز پالادیوم در سیستم‌های Pd/Bi_2WO_6 و $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ به انتقال بار سطحی و دستیابی به جدایی کامل حفره‌های نوار ظرفیت Bi_2WO_6 کمک می‌کند.

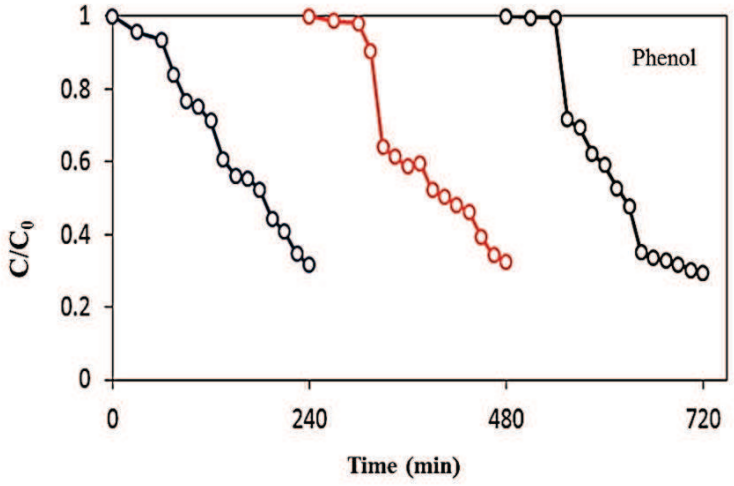
لازم به ذکر است که Hap در سیستم فوتوکاتالیستی $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ به صورت جاذب عمل نموده و باعث می‌شود آلاینده‌مدت زمان بیشتری در تماس با سطح فوتوکاتالیست قرار گرفته و به این دلیل باعث تخریب بیشتر آلاینده می‌گردد. بنابراین استفاده از یک جاذب (Hap) به صورت همزمان و کارآمد می‌تواند حفره‌های نوار ظرفیت Bi_2WO_6 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 $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ بیشترین درصد تخریب آلاینده را در بین فوتوکاتالیست‌های Bi_2WO_6، Hap/Bi_2WO_6، Pd/Bi_2WO_6 داشته باشد [۲۰].

پایداری نانو فوتوکاتالیست $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ جهت

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.5.2]

تخریب آلاینده‌فنول تحت تابش نورمرئی مورد بررسی قرار گرفت. نمونهٔ $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ پس از این که در حضور نور یک دورهٔ ۱۸۰ دقیقه‌ای تخریب آلاینده‌فنول را به صورت جداگانه طی کرد، جمع آوری شده و به آسانی توسط شستشوی ساده بازیابی شد. پس از خشک شدن مجدداً در دو دورهٔ ۱۸۰ دقیقه‌ای دیگر برای فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی به کار رفت. شکل ۸ تأیید می‌کند که نمونه $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ در طول فرآیند فوتوکاتالیستی از پایداری خوبی برخوردار است چرا که پس از ۳ بار استفادهٔ متوالی بیش از ۹۵ ٪ فعالیت اولیه خود را حفظ کرده است. در نتیجه این ماده قابلیت استفادهٔ مجدد به عنوان فوتوکاتالیست را دارد.



شکل ۸- بازیابی فوتوکاتالیست $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ در تخریب فوتوکاتالیستی فنول.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش خواص ساختاری نمونه‌های Bi_2WO_6، Pd/Bi_2WO_6، Hap/Bi_2WO_6، $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ به وسیلهٔ طیف‌بینی بازتاب پخشی (DRS)، پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) و تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرر گرفت. نتایج XRD نشان داد ساختار کریستالی Bi_2WO_6 اورتورومبیک است. نتایج DRS نشان داد که شکاف انرژی برای نمونه‌های Pd/Bi_2WO_6 و $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ تقریباً برابر است و این مقدار برای نمونهٔ Bi_2WO_6 که دارای تنها یک جزء فعال در نور مرئی است، بیشتر می‌باشد. مقادیر شکاف انرژی ۲/۹ eV برای Bi_2WO_6، ۲/۸ eV برای Pd/Bi_2WO_6 و ۲/۷ eV برای $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ به دست آمد. مقدار شکاف انرژی با اضافه کردن نمونه‌های Hap و Pd به Bi_2WO_6 کاهش پیدا کرد.

فوتوکاتالیست Pd/Bi_2WO_6 بدون Hap توانایی کمی در جذب آلاینده‌فنول از خود نشان داد در حالی که فوتوکاتالیست پوشیده شده با Hap به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی و کووالانسی بین گروه هیدروکسیل آلاینده‌و Hap در فوتوکاتالیست $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ توانایی جذب بسیار بالاتری از خود نشان داد. درصد تخریب آلاینده‌فنول به ترتیب توسط فوتوکاتالیست‌های Bi_2WO_6،

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.5.2]

Hap/ Pd/ Bi_2WO_6 و Hap/ Bi_2WO_6 ،Pd/Bi_2WO_6 افزایش پیدا کرد. فلز پالادیوم در نمونه‌های Pd/Bi_2WO_6 و $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ به انتقال بار سطحی و دستیابی به جدایی کامل حفره‌های نوار ظرفیت Bi_2WO_6 کمک کرد. لازم به ذکر است که Hap در سیستم فوتوکاتالیستی $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ 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 $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ بیشترین درصد تخریب آلاینده را در بین فوتوکاتالیست‌های Bi_2WO_6، Hap/Bi_2WO_6، Pd/Bi_2WO_6 از خود نشان داد. نمونه $Hap/Pd/Bi_2WO_6$ در طول فرآیند فوتوکاتالیستی از پایداری خوبی برخوردار بود و پس از ۳ بار استفادهٔ متوالی بیش از ۹۵ ٪ فعالیت اولیه خود را حفظ کرد. در نتیجه این ماده قابلیت استفادهٔ 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.

[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_2 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). Cu_2O 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 BiV_O4 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). Bi_2WO_6 nano-and microstructures: shape control and

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.5.2]

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 Bi_2WO_6", 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_2 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_2 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_2/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration. Journal of the American Chemical Society, 126(15), 4943-4950.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.5.2]