

فوتوکاتالیست دوتایی صفحه‌ای شکل $\text{AgBr-Bi}_{24}\text{Br}_{10}\text{O}_{31}$ با فعالیت بالا تحت نور مرئی

محسن پادروند*، الهام جلیلیان

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

چکیده: وجود انواع آلاینده‌های آلی و معدنی در زیست بوم‌های آبی مورد استفاده برای مصرف‌های گوناگون مانند آب شرب، کشاورزی، پرورش موجودات آبرزی و غیره همواره از مهم‌ترین چالش‌های پیش روی پژوهشگران و مسئولان صنعتی و حکومتی بوده است. حذف این آلاینده‌ها به کمک فرایندهای فوتوکاتالیستی بر پایه ترکیب‌های نیمه رسانای فعال تحت نور مرئی و انرژی خورشیدی از نوین‌ترین روش‌های روز دنیا می‌باشد که باعث شده در دهه‌های اخیر طیف گسترده‌ای از نانو ساختارهای نوین سنتز، معرفی و در این راستا به کار گرفته شوند. از مهم‌ترین این آلاینده‌ها میتوان به ورود ترکیب‌های ناشی از فعالیت کارخانه‌های نساجی به ویژه رنگ‌های آزو به آب‌های آزاد اشاره کرد. این گونه‌ها به واسطه داشتن گروه‌های عاملی و پیوندهای سیر نشده، تحت تابش خورشیدی در محیط‌های آبی آلاینده‌های ثانویه‌ای ایجاد می‌کنند که بیش‌تر سرطان‌زا بوده و زندگی زیست بوم را به خطر می‌اندازند. در پژوهش حاضر نانو ساختار نوین $\text{AgBr-Bi}_{24}\text{Br}_{10}\text{O}_{31}$ با ریخت‌شناسی صفحه‌ای یک شکل به روش رسوب‌دهی شیمیایی در حضور مایع یونی سنتز، با روش‌های XRD، BET، DRS، SEM و FT-IR شناسایی، و فعالیت آن‌ها در راستای حذف نمونه رنگ آزو AB92 تحت نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز XRD به خوبی حضور فاز بلوری ماده مورد نظر را تأیید کرد. همچنین آنالیز DRS به صورت تقریبی میزان نوار انرژی نیمه رسانا را تخمین زده و فعال بودن آن در ناحیه مرئی را تأیید نمود. نتیجه‌های آزمون‌های فوتوکاتالیستی نشان داد نانو فوتوکاتالیست سنتز شده قادر بوده در کم‌تر از ۲۰ دقیقه آلاینده را به‌طور کامل از محیط حذف کرده، همچنین تا چهار بار استفاده متوالی فعالیت قابل‌پذیرشی را در نور مرئی از خود نشان دهد.

واژه‌های کلیدی: فوتوکاتالیست، $\text{AgBr-Bi}_{24}\text{Br}_{10}\text{O}_{31}$ ، رنگ آزو، نور مرئی

KEYWORDS: Photocatalyst, $\text{AgBr-Bi}_{24}\text{Br}_{10}\text{O}_{31}$, Azo dye, Visible light

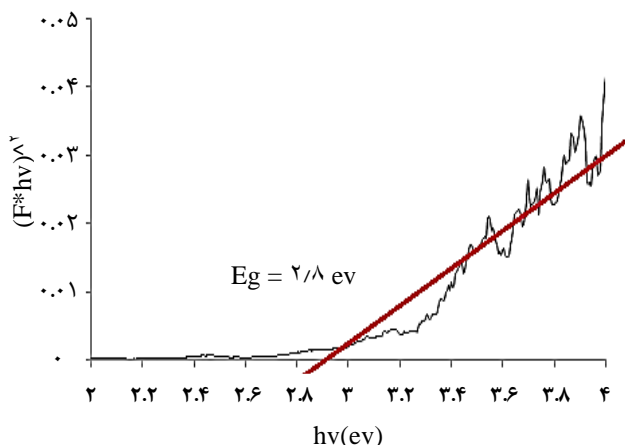
مقدمه

پیشرفته فوتوکاتالیستی پرداخته‌اند [۱، ۲]. همچنین تصفیه پسماندهای صنعتی به کمک جاذب‌های طبیعی و میکروارگانیزم‌ها از جمله پژوهش‌هایی است که هم در داخل و هم در خارج از کشور بر روی آن متمرکز شده‌اند [۳، ۴]. ساخت جاذب‌هایی با فرمول شیمیایی اصلاح یافته و قدرت جذب بالا بر اساس ساختار شیمیایی در سال‌های اخیر مورد توجه بسیاری از پژوهشگران بوده است [۵ - ۷]. مقاله‌هایی که

تاکنون در زمینه حذف فوتوکاتالیستی آلاینده‌های صنعتی گزارش‌های گوناگونی چه در قالب ثبت اختراع در کشورهای گوناگون از جمله آمریکا و چه در قالب مقاله‌های در نشریه‌های معتبر بین‌المللی به چاپ رسیده است که از آن جمله می‌توان به موردهای اشاره کرد که به حذف فاز گازی آلاینده‌های زیست محیطی و همچنین طراحی سامانه‌ای جامع برای تخریب آلاینده‌های آبی با استفاده از فرایندهای

* عهده دار مکاتبات

+E-mail: padervand@maragheh.ac.ir, mohsenpadervand@gmail.com



شکل ۱ طیف DRS نانوساختار سنتز شده

با قابلیت تنظیم دما از طریق اتصال به ورو دی و خروجی یک حمام خارجی، انجام شد. pH محیط واکنش همان pH معمولی محلول آبی رنگ AB92 (۶/۹) می‌باشد. منبع نور مرئی (لامپ اسرام ۲۵۰ ولت) به فاصله ۲۰ cm در بالای راکتور تعبیه شده بود. راکتور بر روی یک همزن مغناطیسی قرار گرفته و همزن مغناطیسی با دور ثابت ۵۰۰ rpm محلول دارای فوتوکاتالیست را هم زده و در بازه‌های زمانی مشخص مقدار ۲ میلی لیتر از محیط برداشته و پس از سانتریفوژ برای جدا کردن ذره‌های جامد از محیط، غلظت آلاینده موجود در محلول به کمک دستگاه اسپکتروفوتومتر UV در طول موج جذبی آلاینده مربوطه (۵۷۴ nm) تعیین شد.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نانوساختارهای سنتز شده

طیف بازتابشی واپاشی (DRS) نانوفوتوکاتالیست سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به الگوی به‌دست آمده برای نمونه سنتز شده و با استفاده از معادله $Tauc$ انرژی نوار نیمه‌رسانا معادل $2/8$ eV برآورد می‌شود که این مطلب تأیید کننده نوار انرژی منطبق با نواحی کم انرژی (مرئی) برای فوتوکاتالیست سنتز شده می‌باشد. برای برآورد این پارامتر $(F(R)hv)^{0.5}$ (که در آن $F(R)$ تابعی از R (بازتابش) و hv میزان انرژی فوتون می‌باشد) در برابر hv رسم شد و محل برخورد با محور افق در برون‌یابی به عنوان انرژی نوار نیمه‌رسانا در نظر گرفته شد.

الگوی XRD نانوصفحه‌های سنتز شده در شکل ۲ ارائه شده است. پیک‌های مشخصه فاز بلوری AgBr در $2\theta = 26.7, 31.0, 44.3, 55.0$ قابل تشخیص می‌باشد. این پیک‌ها به ترتیب به صفحه‌های بلوری

در چند سال اخیر در زمینه کاربرد فرایندهای فوتوکاتالیستی در تخریب آلاینده‌ها به چاپ رسیده است به طور عمده ای بر روی توسعه نیمه رساناهای فعال در ناحیه مرئی تمرکز داشته‌اند [۸-۱۰]. در میان این ترکیب‌ها نیمه رساناهای بر پایه نقره و بیسموت به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته و نانوساختارهای نوینی معرفی شده است [۱۱-۱۵]. با این حال طراحی نانوساختارهایی با نوار انرژی کم و پایداری مناسب برای آزمون‌های چندباره تخریب آلاینده در کاربردهای عملی آن همواره مورد توجه کارشناسان و محققان بوده است. مایعات یونی که در سال‌های اخیر به طور گسترده در زمینه تولید نانوساختارهای متخلخل با شکل‌های یکنواخت مورد استفاده قرار گرفته‌اند و همچنین توسعه روشی تک مرحله‌ای و سریع برای سنتز نانوساختارهای فوتوکاتالیستی یک ترکیب مؤثر از این عنصرها از نکته‌های مهمی است که در انجام این پروژه و دستیابی به فراورده پایانی مورد توجه قرار گرفته است.

هدف از انجام این پروژه حذف رنگ آزو AB92 به عنوان یک نمونه پساب کارخانه‌های نساجی از آب‌های آلوده با استفاده از نانوساختار $AgBr-Bi_{24}Br_{10}O_{31}$ تحت نور مرئی می‌باشد. همچنین شناسایی ساختار سنتز شده و مکانیسم تخریب فوتوکاتالیستی مطالعه می‌شود.

بخش تجربی

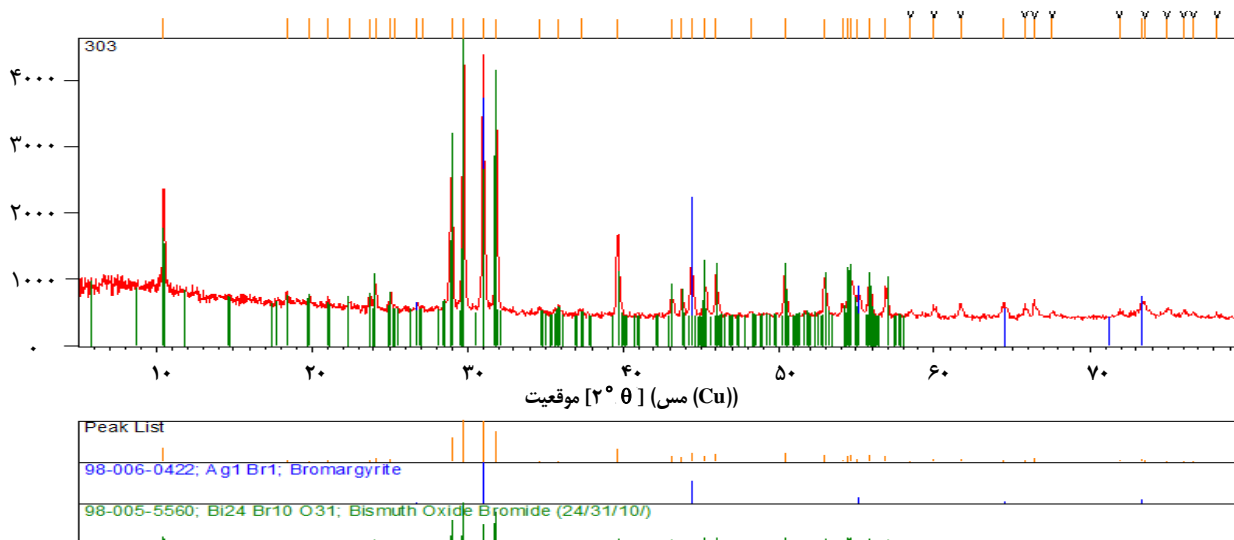
مواد موردنیاز: نمک‌های $AgNO_3$ ، $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ و استیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) در سنتز ذره‌های فوتوکاتالیستی مورد استفاده قرار گرفتند. آب دو بار تقطیر در همه مرحله‌های سنتز استفاده شد. همه مواد شیمیایی از فراورده‌های (نمایندگی شرکت Merck) خریداری شده و بدون خالص سازی بیش تر استفاده شدند.

سنتز نانوساختارهای $AgBr-Bi_{24}Br_{10}O_{31}$

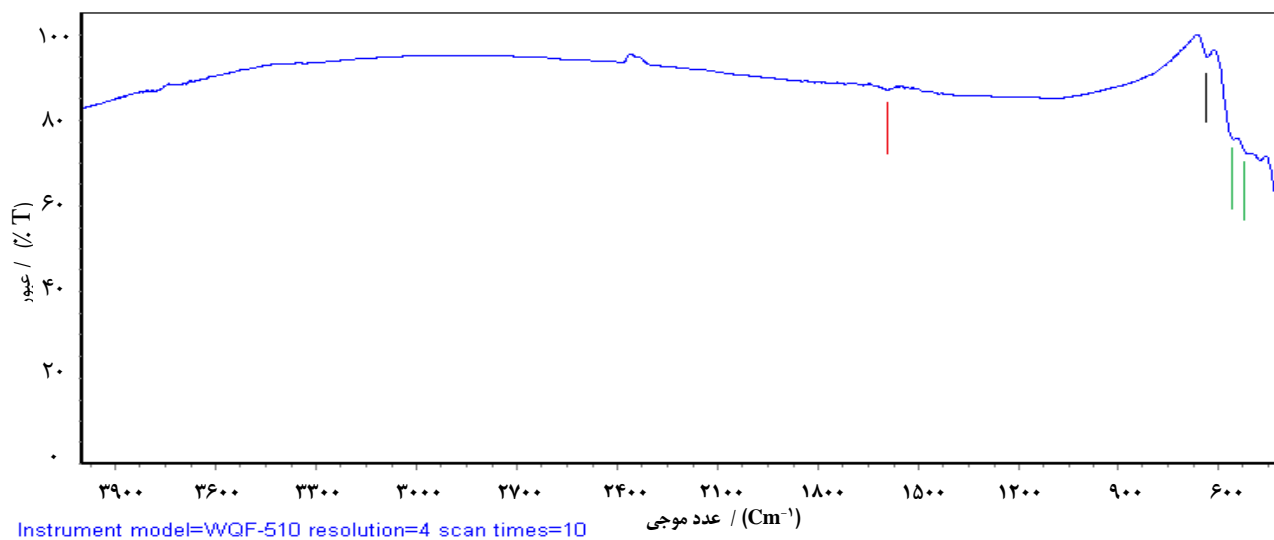
نمک‌های نقره و بیسموت با نسبت مولی برابر در محیط نیتریک اسید ۱/۶ مولار حل گردیدند. محلول بازی از سدیم هیدروکسید دارای CTAB و مایع یونی به مقدار معین تهیه و قطره قطره به محلول قبلی در دمای اتاق اضافه شد. بعد از یک ساعت هم خوردن در دمای اتاق رسوب به‌دست آمده از صافی، سه بار با آب مقطر شستشو و سرانجام در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد. سرانجام، فراورده در ۷۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت گرما داده شد و برای کاربردهای بعدی پودر شد.

آزمون‌های فوتوکاتالیستی

همه آزمون‌ها در یک راکتوری از جنس پیرکس دارای محلول‌های با غلظت معین از آلاینده (۲۰ ppm) و مقدار ۰/۰۲ گرم از پودر جامد،



شکل ۲ طیف XRD نانوساختار سنتز شده



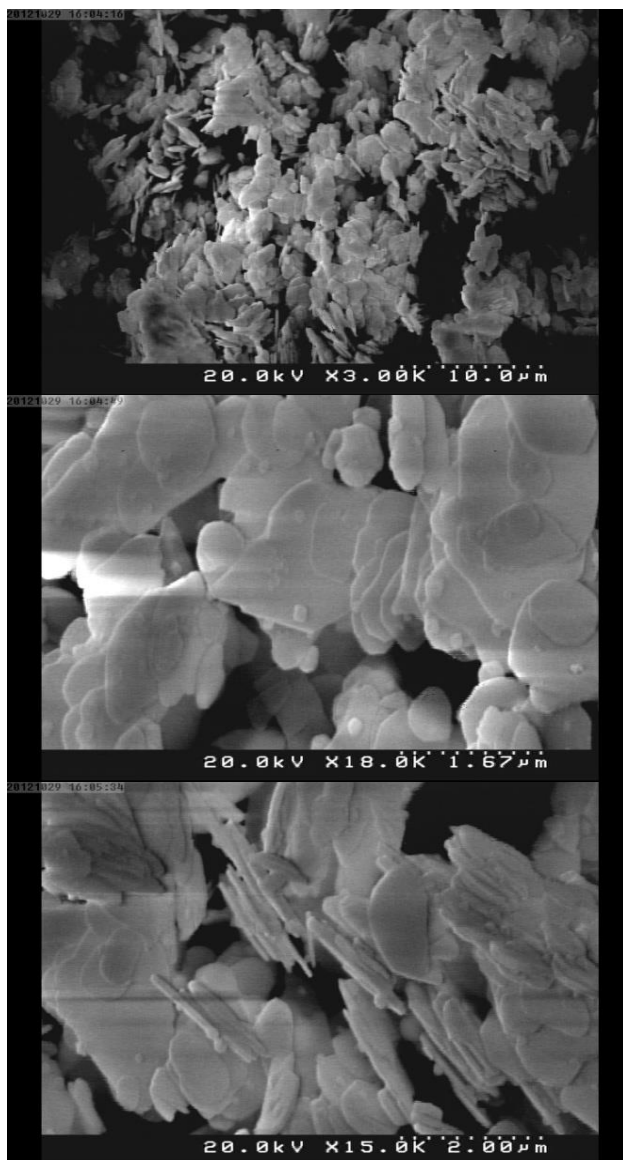
2017/5/31 7:18 BIO-AG-BR.ASF

شکل ۳ طیف FT-IR نانوساختار سنتز شده

(مشخص شده با رنگ سیاه) در ساختار نسبت داده می‌شود. نتیجه‌های آنالیز مساحت سطح BET و پیک حلقه پسماند به‌دست آمده از منحنی جذب - واجذب نیتروژن نیز نشان داد که نمونه سنتز شده از مساحت سطح قابل پذیرشی نسبت به نمونه‌های همانند سنتز شده در پژوهش‌های پیشین برخوردار می‌باشد ($1/3 \text{ m}^2/\text{g}$). برای آنالیز دقیق‌تر ریخت‌شناسی ترکیب سنتز شده، شناسایی BJH که توزیع و اندازه میانگین روزنه‌ها را در ساختار مشخص می‌کند انجام شد و منحنی به‌دست آمده (شکل ۴) حکایت از آن داشت که میانگین اندازه روزنه‌ها بین ۲-۵ nm بوده و ساختار سنتز شده مزوپور می‌باشد.

(111)، (200)، (220)، (222) فاز نقره برمید مکعبی نسبت داده می‌شوند. همچنین پیک‌های در $2\theta = 10.4^\circ, 28.9^\circ, 29.7^\circ, 32.0^\circ, 39.9^\circ$ در حضور فاز بلوری $\text{AgBr-Bi}_{24}\text{Br}_{10}\text{O}_{31}$ در ساختار نانوفوتوکاتالیست نسبت داده می‌شود.

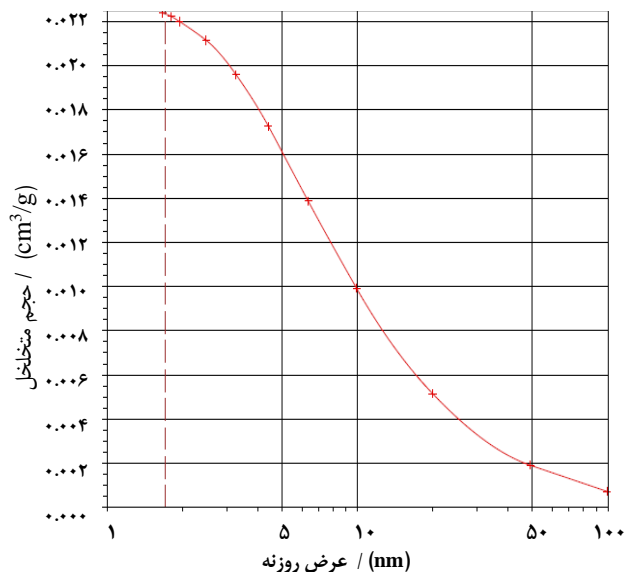
طیف FT-IR فراورده در شکل ۳ آورده شده است. پیک‌های دیده شده در 1630 cm^{-1} (مشخص شده با رنگ سرخ)، 522 cm^{-1} و 510 cm^{-1} (مشخص شده با رنگ سبز) به ترتیب به ارتعاش‌ها کششی گروه‌های OH در ساختار و ارتعاش‌های کششی BiO نسبت داده می‌شوند. همچنین پیک قوی ظاهر شده در 640 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی Ag-Br



شکل ۵ تصاویر SEM نانوصفحه‌های سنتز شده

نتیجه‌های به‌دست آمده در شکل ۶ نشان می‌دهد غلظت آلایند AB92 در محلول دارای این گونه آلایند، که از رنگ‌های آزو بوده و به واسطه حضور آنیون سولفونات در ساختار شیمیایی آن در زمره رنگ‌های آنیونی دسته بندی می‌شود (شکل ۷)، در کم‌تر از ۲۰ دقیقه به صفر کاهش می‌یابد. همچنین بر اساس مشاهده‌ها، در نبود منبع نور مرئی غلظت آلایند تغییر چشمگیری نداشته که این مطلب مؤید حذف کامل رنگ با بهره‌گیری از قابلیت فوتوکاتالیستی پودر نانوساختار سنتز شده در محیط آبی می‌باشد.

مکانیسم احتمالی تخریب رنگ AB92 همانند دیگر رنگ‌های آزو در سامانه‌های هتروژن فوتوکاتالیستی از طریق رادیکال‌های

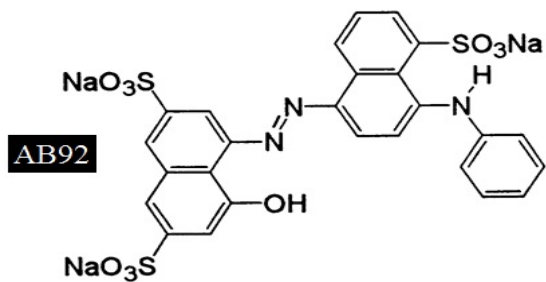


شکل ۴ منحنی به‌دست آمده از آنالیز BJH

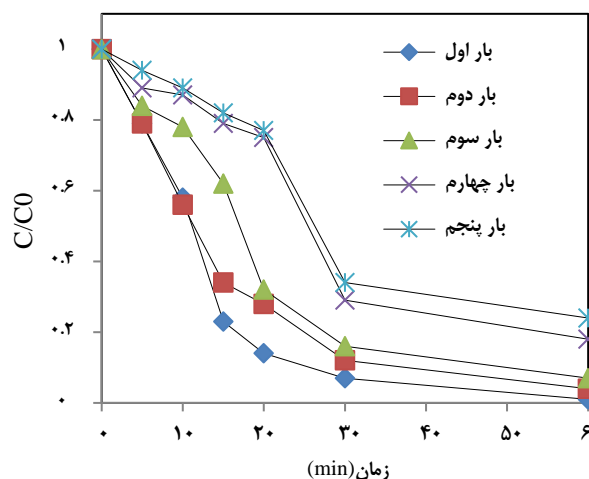
تصویرهای SEM نانوساختارهای صفحه‌ای شکل سنتز شده در شکل ۵ نمایش داده شده است. با دیدن این تصویرها می‌توان دریافت نمونه‌های صفحه‌ای شکل بوده و از توزیع اندازه یکنواخت برخوردار می‌باشند. همچنین میانگین ضخامت صفحه‌های سنتز شده کم‌تر از ۴۰ nm می‌باشد. همچنین برای مشخص شدن ترکیب درصد عنصری نانوساختار سنتز شده، آنالیز عنصری EDX انجام شد و نتیجه‌های به‌دست آمده حکایت از برآورد مقدار ۰/۱ درصد وزنی نقره برمید در فرمول مولکولی ذکر شده برای فوتوکاتالیست داشت. بر اساس نتیجه‌های به‌دست آمده از این آنالیز، درصد وزنی عنصرهای O، Ag، Br، Bi در ساختار ترکیب مورد نظر به ترتیب برابر ۳۶/۵، ۱۵/۵، ۰/۱ و ۴۷/۵ تعیین شد.

تخریب آلایند ارگانیک در حضور نانوفوتوکاتالیست سنتز شده تحت نور مرئی

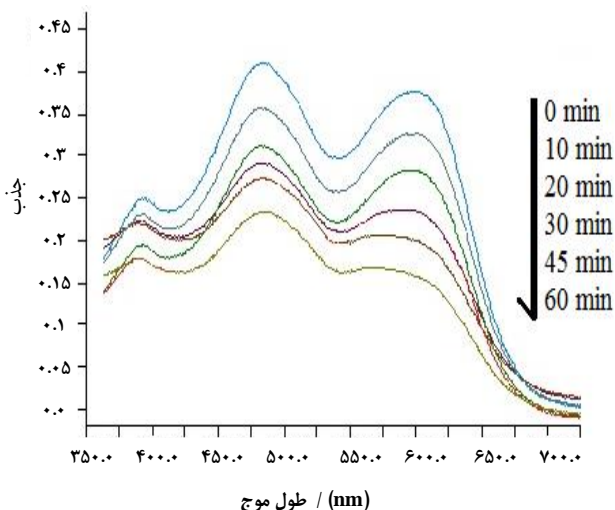
با جذب فوتون‌های با انرژی در ناحیه مرئی، نانوفوتوکاتالیست تحریک شده و تولید زوج الکترون - حفره می‌نماید. از آنجایی که زوج یاد شده توانایی بالای اکسندگی و کاهش‌دهی دارند، با گونه‌های موجود در محیط آبی مانند اکسیژن مولکولی و گروه‌های هیدروکسیل واکنش داده و تولید رادیکال‌های فعال می‌کنند. به دلیل داشتن الکترون زوج نشده رادیکالها بسیار واکنش پذیر بوده و توانایی حمله به مولکول‌های سنگین را دارا می‌باشند. در نتیجه انجام این فرایند ساختار آلایند تخریب شده و غلظت آن در محلول کاهش می‌یابد. پیش بینی می‌شود واکنش مورد نظر بر روی سطح فعال کاتالیست در محیط با سرعت بالایی انجام شد.



شکل ۷ ساختار شیمیایی آلاینده مورد استفاده در این پروژه

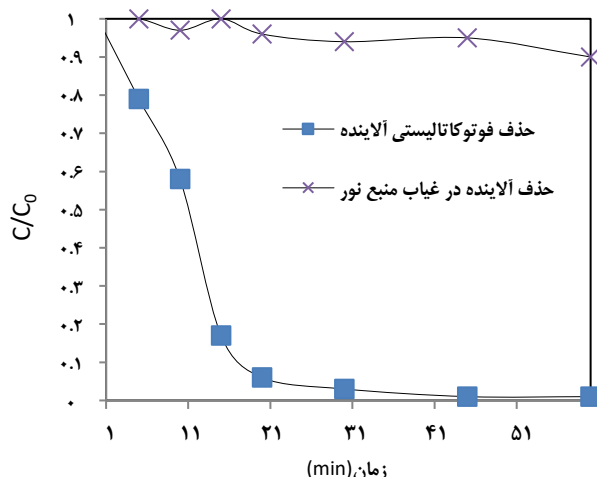


شکل ۸ نتیجه‌های آزمون‌های بازیابی کاتالیست از محیط و استفاده دوباره در فرایند



شکل ۹ نتیجه‌های آزمون تخریب نمونه آلاینده واقعی بر روی فوتوکاتالیست سنتز شده تحت نور مرئی

نشان می‌دهد غلظت آلاینده و جذب در تمامی طول موج‌های محلول (که مویید حضور ترکیب‌های گوناگون در نمونه واقعی می‌باشد) با گذر زمان به طرز چشمگیری کاهش می‌یابد.



شکل ۶ بازدهی فرایند تخریب آلاینده AB92 بر روی نانوصفحات $\text{AgBr-Bi}_{24}\text{Br}_{10}\text{O}_{31}$ (غلظت آلاینده: ۲۰ ppm، غلظت فوتوکاتالیست: ۰/۰۲ گرم)

OH^\bullet ، $\text{O}_2^{\bullet-}$ و HOO^\bullet به عنوان عامل پیش برنده قابل توجهی می‌باشد. این گونه‌ها در محیط آبی و در حضور اکسیژن حل شده در آب تولید شده و به عنوان گونه‌های بسیار واکنش‌پذیر به مولکول‌های ترکیب آلاینده حمله کرده و ساختار آن را تخریب می‌کنند [۱۴].

در این میان نمی‌توان نقش گونه نقره برمید در بالابردن فعالیت فوتوکاتالیستی بیسموت اکسی برمید و کاهش بازترکیب الکترون - حفره در سطح آن را نادیده گرفت. حضور این گونه در ساختار شیمیایی فوتوکاتالیست با ایجاد ترازهای اضافی در نوار انرژی ساختار پایه $\text{Bi}_{24}\text{Br}_{10}\text{O}_{31}$ باعث جلوگیری از بازترکیب سریع الکترون - حفره به عنوان مهم‌ترین گونه‌های اکسند و کاهنده در محیط شده و راندمان فرایند را در مقایسه با نبود آن افزایش می‌دهد [۴].

نتیجه‌های مربوط به آزمایش‌های بازیابی کاتالیست و قابلیت استفاده دوباره در واکنش، در شکل ۸ ارائه شده است. بعد از هر بار استفاده پودر کاتالیست از محیط بازیابی و پس از شستشو با آب مقطر، در آن همان دمای سنتز اولیه خشک شده و برای استفاده دوباره در آزمون بعدی پودر شد. همچنان که قابل دیدن می‌باشد، ترکیب‌های سنتز شده پس از ۵ بار استفاده دوباره در فرایند تخریب آلاینده از فعالیت قابل پذیرشی برخوردار بوده که این امر از ویژگی‌های یگانه کاتالیست‌های مورد استفاده برای کاربردهای صنعتی می‌باشد. سرانجام برای تأیید کاربرد عملی نانوفوتوکاتالیست سنتز شده، نمونه پسماند تهیه شده از کارخانه‌های نساجی در شرایط همانند آزمون‌های آزمایشگاهی مورد آزمون قرار گرفت. نتیجه‌های به‌دست آمده در شکل ۹

نتیجه گیری

AB92 در نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌ها نشان داد غلظت آلاینده در محیط بعد از زمان ۲۰ دقیقه به صفر می‌رسد. همچنین آزمون تخریب آلاینده واقعی کارخانه نساجی در شرایط بهینه شده و آزمون‌های بازیابی کاتالیست انجام گردید و بر اساس نتیجه‌های به دست آمده، فعالیت نمونه کاتالیست تهیه شده بالا بوده و بعد از ۵ بار استفاده پی‌درپی فعالیت آن تحت نور مرئی به آرامی کاهش می‌یابد.

ساختارهای صفحه‌ای شکل $\text{AgBr-Bi}_{24}\text{Br}_{10}\text{O}_{31}$ با قابلیت فعالیت کاتالیستی بالا در نور مرئی سنتز شدند. روش‌های XRD، BET، DRS، FTIR و SEM برای شناسایی و تعیین ساختار نمونه‌ها به کار گرفته شد. نتیجه‌های XRD رشد هم‌زمان نانوبلورهای AgBr و $\text{Bi}_{24}\text{Br}_{10}\text{O}_{31}$ را درون ساختار تأیید نمود. همچنین بر اساس آنالیز DRS بند گپ نیمه رسانای سنتز شده برابر $2/8$ الکترون ولت برآورد شد. فعالیت ترکیب سنتز شده در راستای حذف رنگ آزوی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۹/۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۵/۲۲

مراجع:

- [1] Li H., Shang J., Ai Z., Zhang A., Efficient Visible Light Nitrogen Fixation with BiOBr Nanosheets of Oxygen Vacancies on the Exposed {001} Facets, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**: 6393-6399 (2015).
- [2] Liu Z., Liu J., Liu Z., Niu J., Feng P., Soluble Starch-Modulated Solvothermal Synthesis of Grain-Like $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ Hierarchical Architectures with Enhanced Photocatalytic Activity, *Mater. Res. Bull.*, **81**: 119-126 (2016).
- [3] Wang W., Huang F., Lin X., $x\text{BiOI}-(1-x)\text{BiOCl}$ as Efficient Visible-Light-Driven Photocatalysts, *Scr. Mater.*, **56**: 669-672 (2007).
- [4] Wang C.Y., Zhang X., Qiu H.B., Huang G.X., Yu H.Q., $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ Nanosheets with Controllable Thickness for Visible-Light-Driven Catalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride, *Appl. Catal. B: Environ.*, **205**: 615-623 (2017).
- [5] Chen L.L., Jiang D.L., He T., Wu Z.D., Chen M., In-Situ Ion Exchange Synthesis of Hierarchical AgI/BiOI Microsphere Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Properties, *Cryst. Eng. Comm.*, **15**: 7556-7563 (2013).
- [6] Wang P., Huang B.B., Zhang X.Y., Qin X.Y., Dai Y., Wang Z.Y., Lou Z.Z., Highly Efficient Visible Light Plasmonic Photocatalysts Ag@Ag(Cl, Br) and Ag@AgCl-AgI , *Chem. Cat. Chem.*, **3**: 360-364 (2011).
- [7] Bi Y., Ouyang S., Umezawa N., Cao J., Ye J., Facet Effect of Single-Crystalline Ag_3PO_4 Sub-Microcrystals on Photocatalytic Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**: 6490-6492 (2011).
- [8] Bi Y.P., Ouyang S.X., Cao J.Y., Ye J.H., Facile Synthesis of Rhombic Dodecahedral $\text{AgX/Ag}_3\text{PO}_4$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) Heterocrystals with Enhanced Photocatalytic Properties and Stabilities, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**: 10071-10075 (2011).
- [9] Bi Y., Hu H., Jiao Z., Yu H., Lu G., Ye J., Two-Dimensional Dendritic Ag_3PO_4 Nanostructures and Their Photocatalytic Properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**: 14486-14488 (2012).
- [10] Bi Y., Hu H., Ouyang S., Jiao Z., Lu G., Ye J., Selective Growth of Metallic Ag Nanocrystals on Ag_3PO_4 Submicro-Cubes for Photocatalytic Applications, *Chem. Eur. J.*, **18**: 14272-14275 (2012).

- [11] Chang X.F., Yu G., Huang J., Li Z., Zhu S.F., Yu P.F., Cheng C., Deng S.B., Ji G.B., Enhancement of Photocatalytic Activity Over $\text{NaBiO}_3/\text{BiOCl}$ Composite Prepared by an *in Situ* Formation, *Catal. Today*, **153**: 193-199 (2010).
- [12] Chang X.F., Haung J., Cheng C., Sui Q., Sha W., Ji G.B., Deng S.B., Yu G., BiOX (X = Cl, Br, I) Photocatalysts Prepared using NaBiO_3 as the Bi Source: Characterization and Catalytic Performance, *Catal. Commun.*, **11**: 460-464 (2010).
- [13] Dahl M., Liu Y., Yin Y., Composite Titanium Dioxide Nanomaterials, *Chem. Rev.*, **114**: 9853-9889 (2014).
- [14] Di J., Xia J., Yin S., He M., Li H., Xu L., Jiang Y., $\text{Ag-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ Visible-Light-Driven Composite: Synthesis Via a Reactable Ionic Liquid and Improved Photocatalytic Activity, *RSC Adv.*, **3**: 19624-19631 (2013).
- [15] Ganose A.M., Cuff M., Butler K.T., Walsh A., Scanlon D.O., Interplay of Orbital and Relativistic Effects in Bismuth Oxyhalides: BiOF , BiOCl , BiOBr , and BiOI , *Chem. Mater.*, **28**: 1980-1984 (2016).