

روش یک مرحله‌ای هیدروترمال برای ساخت ترکیب $WO_3 \cdot 0.33H_2O/BiOCl$ به عنوان کاتالیست نوری فعال با نور فرابنفش و مرئی

نعمت طهماسبی⁺، زهرا مالکی

گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی جندی شاپور دزفول، دزفول، ایران

چکیده: در سالهای اخیر کاتالیست‌های نوری نیمه‌رسانا به دلیل فعالیت کاتالیست نوری که تحت تابش نور خورشید از خود نشان می‌دهند، توجه زیادی در تصفیه آب را به خود جلب کرده‌اند. در این پژوهش از روش ساده و یک مرحله‌ای هیدروترمال برای ساخت کاتالیست نوری ترکیبی $WO_3 \cdot 0.33H_2O/BiOCl$ استفاده شد. مشخصه‌یابی نمونه‌ها با روش‌های گوناگونی مانند پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، اندازه‌گیری طیف عبور پخششی (DRS) و فناوری جذب / واجذب گاز نیتروژن انجام شد. عملکرد کاتالیست نوری نمونه‌ها با تخریب رودامین به عنوان مدل آلودگی و تحت تابش لامپ زنون (۵۵ وات) و لامپ ال ای دی (۳۰ وات) به ترتیب به عنوان منابع نور شبیه ساز خورشید و مرئی بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد تغییر نسبت بیسموت به تنگستن تأثیر زیادی بر عملکرد کاتالیست نوری نمونه‌ها دارد و نمونه ساخته شده با نسبت بیسموت به تنگستن ۱/۰ بهترین عملکرد در مقایسه با دیگر نمونه‌ها را از خود نشان داد. در حضور ۱۰ میلی گرم از این کاتالیست نوری در داخل ۶۰ میلی لیتر محلول رنگ رودامین بی (۱۰ mg/L) و تحت تابش لامپ زنون در مدت زمان ۸۰ دقیقه به تقریب ۸۰٪ مولکول‌های رودامین بی تخریب شدند. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده عملکرد کاتالیست نوری بالای نمونه $WO_3 \cdot 0.33H_2O/BiOCl$ برای تخریب مولکول‌های رودامین بی در مقایسه با دیگر نمونه‌ها به عواملی مانند گاف انرژی کوچکتر (۲/۲۱ eV)، سطح مؤثر بزرگتر (۲۶/۶۰ m²/g) و جفت شدگی دو نیمه رسانای $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ و $BiOCl$ نسبت داده شد. آزمایش مربوط به تعیین گونه‌های فعال در واکنش‌های کاتالیست نوری نشان می‌دهد حفره‌ها و رادیکال‌های اکسیژن مهم‌ترین نقش در تخریب مولکول‌های رودامین بی روی کاتالیست نوری ترکیبی $WO_3 \cdot 0.33H_2O/BiOCl$ را بر عهده دارند.

واژه‌های کلیدی: هیدروترمال؛ $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ ؛ $BiOCl$ ؛ کاتالیست نوری.

KEYWORDS: Hydrothermal; $WO_3 \cdot 0.33H_2O$; $BiOCl$; Photocatalytic.

مقدمه

وضعیت از این بدتر شود. تا آنجائی که به محیط زیست مربوط می‌شود استفاده دوباره و بازیافت پساب‌ها برای افزایش عرضه آب شیرین و جبران کمبود منابع‌های آب در دراز مدت ضروری و اجتناب ناپذیر است [۱-۳]. در دهه گذشته برای توسعه فن‌آوری تصفیه پساب انواع راهبردها عملی و اجرا شده است [۲،۳].

با توسعه سریع صنعتی شدن، شهرسازی‌ها و همچنین افزایش جمعیت، کمبود آب و نیاز فوری به منابع آب توجه زیادی را در سراسر جهان به خود جلب کرده است. از سویی توسعه صنایع گوناگون باعث ورود مواد آلی و سمی خطرناک به پساب و سپس محیط زیست می‌شود. که با توجه به رشد سریع صنایع انتظار می‌رود

+E-mail: tahmasebi@jsu.ac.ir

* عهده دار مکاتبات

به سمت بالا جابجا شود. این کاهش گاف انرژی باعث افزایش جذب نور و در نتیجه بهبود عملکرد کاتالیست نوری در مقایسه با بیسموت اکسی کلرید خالص می‌شود [۲۸].

در این پژوهش در نظر است با تغییر پارامتر نسبت مولی اولیه بیسموت به تنگستن در محفظه هیدروترمال، نانو ساختارهای ترکیبی بر مبنای تنگستن و بیسموت با گاف انرژی فعال در ناحیه مرئی به گونه‌ای ساخته شوند، که توانایی جذب قسمت زیادی از طیف انرژی خورشید در ناحیه مرئی را داشته باشند. برای بررسی عملکرد کاتالیست نوری نمونه‌های ساخته شده از محلول رودامین بی به عنوان مدل آلودگی و لامپ‌های زنون و ال ای دی به ترتیب به عنوان منبع نور شبیه ساز خورشید و نور مرئی استفاده می‌شود. برای مشخصه‌یابی نمونه‌های ساخته شده از روش‌های گوناگونی مانند میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی، پراش پرتو ایکس، اندازه‌گیری سطح مؤثر و اندازه‌گیری طیف جذبی نمونه‌ها استفاده خواهد شد.

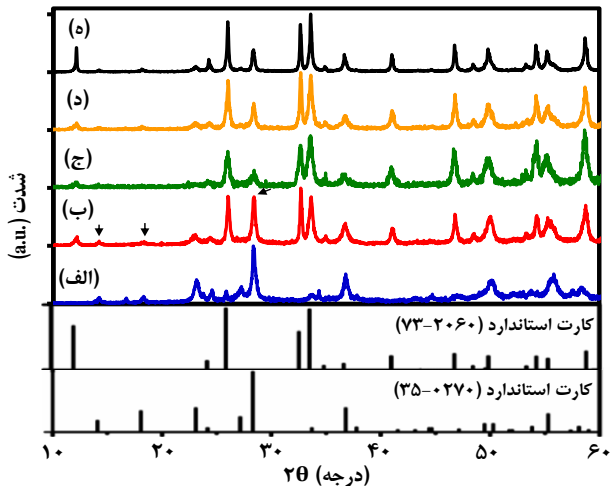
بخش تجربی

به منظور ساخت نمونه‌هایی با نسبت‌های مولی بیسموت به تنگستن گوناگون نخست مقدار مشخصی سدیم تنگستات دوآبه در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و به مدت ۵۰ دقیقه هم‌زده می‌شود. سپس در یک بشر جداگانه مقدار مشخصی بیسموت نیترات، ۰/۵ گرم پلیمر پلی وینیل پیرولیدین، ۳ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شدند. سپس محلول اول به صورت قطره قطره به محلول دوم افزوده شد و محلول پایانی به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد و در نهایت درون اتوکلاو قرار گرفت و به اصطلاح مهر و موم شد. مقدارهای سدیم تنگستات دوآبه و بیسموت نیترات به گونه‌ای انتخاب شدند که نسبت مولی اولیه بیسموت به تنگستن برابر با ۰/۵، ۱/۰، ۱/۵ و ۲/۰ باشد. اتوکلاو درون آن با دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت گرمادهی شد. پس از پایان مرحله گرمادهی فرآورده‌ها واکنش به کمک آب یون زدائی شده شسته شده و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شدند.

به منظور تعیین فاز و ساختار بلوری نمونه‌ها، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از یک دستگاه پراش پرتو ایکس مجهز به تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1/54178 \text{ \AA}$) و در بازه زاویه‌های $2\theta = 10^\circ$ تا $2\theta = 70^\circ$ (مدل Philips X'Pert Pro) انجام شد. ریخت‌شناسی و ترکیب شیمیایی نمونه‌ها با استفاده از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل TESCAN VEGA) مجهز به طیف سنجی

امروزه استفاده از کاتالیست های نوری نانو ساختار برای تصفیه آب توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. از میان کاتالیست های نوری گوناگون، کاتالیست نوری ساخته شده از نیمه رساناهای ترکیبی به دلیل ارزان بودن، سادگی تولید و همچنین پتانسیل بالایی که برای حذف آلودگی‌ها با استفاده از نور خورشید را دارند، بیش تر از دیگر کاتالیست های نوری مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۴-۹]. به طور کلی یک کاتالیست نوری می‌تواند با یک فوتون که انرژی آن برابر یا بزرگ تر از گاف انرژی است، برانگیخته شود. شدت تابش قوی تر باعث افزایش بازدهی واکنش کاتالیست نوری می‌شود [۱۱، ۱۰]. نور خورشید که دارای برتری‌های خاصی مانند فراوانی و پاکیزگی است و در بیش تر شرایط آب و هوایی در دسترس است، یکی از منابع های انرژی مطمئن و تجدیدپذیر برای تأمین انرژی فرایند کاتالیست نوری برای تصفیه آب است [۱۲]. بیسموت اکسی کلرید (BiOCl) یکی از نیمه رساناهایی است که به دلیل ویژگی‌های جالب الکتروشیمیایی، نوری و الکترونیکی در سالیان اخیر به شدت مورد توجه قرار گرفته است [۱۴، ۱۳]. این ترکیب عملکرد کاتالیست نوری بالایی برای تخریب مولکول های آلی را از خود نشان داده است، ولی بدلیل گاف انرژی به نسبت بالا ($3/3 \text{ eV}$) تنها با تأثیر تابش فرابنفش می‌تواند برانگیخته شود [۱۶، ۱۵]. این در حالی است که قسمت فرابنفش نور خورشید (طول موج های کم تر از 380 nm) کم تر از ۴٪ انرژی خورشید را تشکیل می‌دهد و قسمت مرئی ($380-780 \text{ nm}$) حدود ۴۳٪ طیف خورشید را تشکیل می‌دهد [۱۷-۱۸]. به تازگی از روش های گوناگونی مانند ترکیب BiOCl با دیگر نیمه رساناها، فعال کردن BiOCl با رنگدانه های حساس به نور، آلاییدن آن با یون های فلزی و غیرفلزی و ساخت ترکیب این ماده با کربن برای فعال شدن این ترکیب در ناحیه مرئی استفاده شده است [۱۹-۲۵].

در گزارش هایی به تازگی نشان داده شده است ساخت کاتالیست نوری ترکیب بر پایه تنگستن اکسید و بیسموت اکسی کلرید می‌تواند باعث بهبود عملکرد کاتالیست نوری با تابش نور مرئی شود. در این حالت به دلیل آن که موقعیت نوار ظرفیت و نوار رسانش اکسید تنگستن مثبت تر از نوار رسانش و نوار ظرفیت بیسموت اکسی کلرید است. بنابراین الکترون ها در نوار رسانش اکسید تنگستن و روزنه ها در نوار ظرفیت بیسموت اکسی کلرید انباشته می‌شوند. بنابراین اتصال این دو نیمه رسانا باز ترکیب الکترون - حفره های تولید شده را کاهش داده و بهبود عملکرد کاتالیست نوری را بدنبال دارد [۲۶-۲۷]. در گزارش دیگری نشان داده شده است حضور اکتا هیدرالهای WO_6 در ساختار بیسموت اکسی کلرید باعث می‌شود سطح انرژی نوار ظرفیت بیسموت اکسی کلرید حدود $0/25 \text{ eV}$



شکل ۱ - الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های ساخته شده با نسبت بیسموت به تنگستن برابر با (الف) ۰، (ب) ۰/۵، (ج) ۱/۰، (د) ۱/۵ و (ه) ۲/۰.

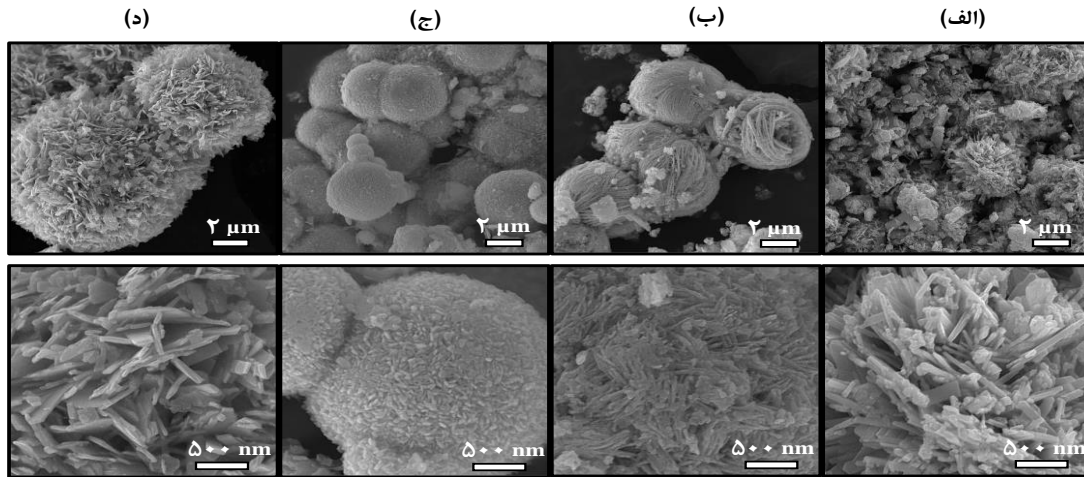
پس از یک ساعت تاریکی ۲ میلی‌لیتر از محلول رنگ و همچنین پس از ۸۰ دقیقه قرار گرفتن با تابش لامپ زنون ۲ میلی‌لیتر دیگر از محلول جدا شده و طیف آن‌ها رسم شد. در ادامه حجم محلول باقی‌مانده را به ۵۴ میلی‌لیتر رسانده و با افزودن ۶ میلی‌لیتر از محلول رودامین بی با غلظت ۱۰۰ mg/L محلولی شامل ۶۰ میلی‌لیتر و با غلظت به تقریب ۱۰ mg/L به دست می‌آید. دو مرتبه پس از یک ساعت تاریکی و پس از ۸۰ دقیقه قرار گرفتن با تابش لامپ زنون ۲ میلی‌لیتر از محلول جدا شده و طیف جذبی محلول‌ها رسم شد. این فرایند برای ۴ چرخه پشت سرهم تکرار شد.

نتیجه‌ها و بحث

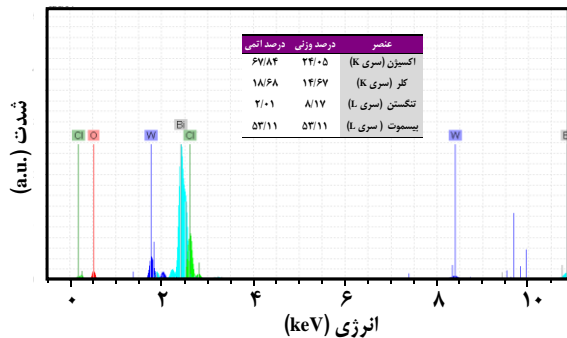
مشخصه یابی نمونه‌ها

برای شناسایی ساختار کریستالی نمونه‌ها از الگوی پراش پرتو ایکس استفاده شد. شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های ساخته شده با نسبت‌های بیسموت به تنگستن ۰، ۰/۵، ۱/۰، ۱/۵ و ۲ را نشان می‌دهد. با توجه به الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه ساخته شده بدون حضور بیسموت، می‌توان گفت ساختار بلوری این نمونه منطبق بر تنگستن اکسید با ساختار بلوری اورترومبیک $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ (شماره کارت ۲۷۰-۳۵) است. این در حالی است که در حضور بیسموت از شدت شدت قله مربوط به $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ در زاویه 2θ ۲۸/۳۸ کاسته شده و قله‌های مربوط به ساختار بلوری تتراگونال $BiOCl$ (شماره کارت ۲۰۶۰-۷۳) ظاهر می‌شوند. بنابراین می‌توان گفت ساختار بلوری نمونه‌های ساخته شده در حضور بیسموت به صورت ترکیبی از فازهای بلوری اورترومبیک $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ و تتراگونال $BiOCl$ است.

پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) انجام شد. اندازه‌گیری طیف عبور پخششی (DRS) با استفاده از طیف سنج فرابنفش - مرئی (مدل Avaspec-2048-TEC) و استفاده از $BaSO_4$ به‌عنوان مرجع و در بازه طول موجی ۲۰۰-۸۰۰ nm انجام شد. سطح مؤثر نمونه‌های ساخته شده با استفاده از هم‌دمای جذب / واجذب گاز نیتروژن و با روش BET اندازه‌گیری شد (مدل Besorp mini II). عملکرد کاتالیست نوری نمونه‌های ساخته شده برای تخریب مولکول‌های رودامین بی موجود در آب طی یک فرایند دو مرحله‌ای انجام شد. این دو مرحله شامل جذب سطحی و تخریب کاتالیست نوری مولکول‌های آلی تحت تابش است. از یک لامپ زنون ۵۵ واتی به عنوان شبیه ساز نور خورشید و یک لامپ ال ای دی ۳۰ واتی به عنوان منبع نور مرئی استفاده شد. برای بررسی عملکرد کاتالیست نوری نمونه‌های ساخته شده تحت تابش لامپ زنون نخست ۱۰ mg از پودر ساخته شده به ۶۰ mL محلول رودامین بی (با غلظت ۱۰ ppm) افزوده شد. سپس برای رسیدن به تعادل تعادل جذب و واجذب، محلول آماده شده نخست به مدت ۱ ساعت در تاریکی هم‌زده شده و سپس با تابش نور لامپ زنون قرار گرفته و عملکرد کاتالیست نوری آن مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای خنک نگه داشتن محلول در زمان نوردی یک پوشش آب در اطراف بشر قرار می‌گیرد. دو لوله ورودی و خروجی متصل به این محفظه، آب سرد را در اطراف آن به چرخش درآورده و مانع بالا رفتن دمای محلول رنگ می‌شود. در ادامه در فاصله‌های زمانی ۲۰ دقیقه، ۲ میلی‌لیتر از محلول برداشته و سپس سانتیفریوژ شد. سرانجام طیف فرابنفش - مرئی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی ویژگی کاتالیست نوری نمونه‌ها در تابش نور مرئی، از هر نمونه سوسپانسیونی شامل ۳۰ میلی‌لیتر محلول رنگ رودامین بی (۱۰ mg/L) و ۱۵ میلی‌گرم کاتالیست نوری تهیه شد و به همراه یک مگنت به محفظه فوتوآکتور لامپ ال ای دی منتقل شد. سپس محلول آماده شده یک ساعت در تاریکی برای رسیدن به تعادل جذب و واجذب هم‌زده شده و ۲ میلی‌لیتر از محلول را برداشته و سانتیفریوژ شد. سپس طیف تاریکی این نمونه‌ها رسم شد. پس از رسیدن به تعادل جذب - واجذب لامپ ال ای دی روشن شد و سپس در فاصله‌های زمانی ۲۰ دقیقه باز هم مقدار ۲ میلی‌لیتر از محلول برداشته شد و پس از سانتیفریوژ طیف فرابنفش - مرئی آن‌ها رسم شد. در ادامه پایداری و تکرارپذیری نمونه‌های ساخته شده در چرخه‌های گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام این آزمایش نخست ۱۰ میلی‌گرم از کاتالیست نوری به ۶۰ میلی‌لیتر محلول رنگ رودامین بی (۱۰ mg/L) افزوده شده و طبق شرایطی که گفته شد



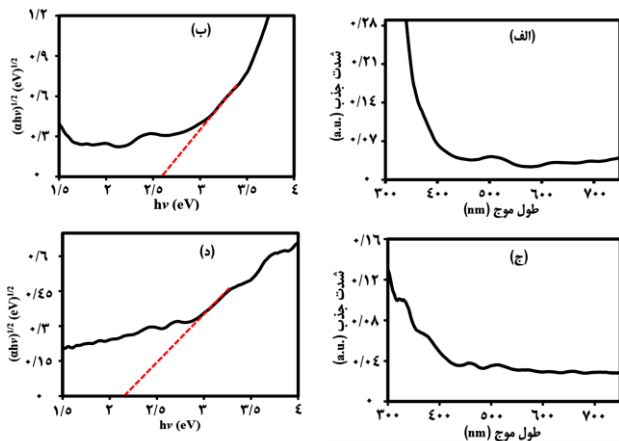
شکل ۲ - تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های ساخته شده با نسبت بیسموت به تنگستن برابر با (الف) ۰، (ب) ۰/۵، (ج) ۱/۰ و (د) ۲/۰ در دو بزرگ‌نمایی متفاوت.



شکل ۳. نتیجه طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس نمونه ساخته شده با نسبت بیسموت به تنگستن برابر با ۱/۰.

شیمیایی این نمونه تنها شامل عنصرهای اکسیژن، کربن، تنگستن و بیسموت می‌باشد و دیگر ناخالصی‌ها در ترکیب آن دیده نمی‌شود. اندازه‌گیری سطح مؤثر نمونه‌ها با استفاده از آزمایش جذب / واجذب گاز نیتروژن در دمای ۷۷ درجه کلوین انجام شد. شکل ۴ منحنی هم‌دمای جذب / واجذب نمونه‌ها را نشان می‌دهد. شکل هم‌دمای نشان دهنده هم‌دمای جذب نوع ۴ با یک حلقه هیستریسیس در فشار نسبی بالا در حدود ۰/۶ تا ۱ است. که نشان دهنده حضور وجود مزوحفره‌ها (۲-۵ nm) در ساختار نمونه‌ها است [۲۹]. در جدول (۱) مقادیر سطح ویژه، اندازه حفره‌ها و همچنین قطر حفره‌ها نشان داده شده است. در این جدول دیده می‌شود نمونه ساخته شده با نسبت بیسموت به تنگستن ۱/۰ بیش‌ترین سطح ویژه را دارد. انتظار می‌رود این عامل باعث جذب سطحی بیش‌تر مولکول‌های رنگ روی سطح این کاتالیست نوری و در نتیجه بهبود عملکرد کاتالیست نوری آن در مقایسه با دیگر نمونه‌ها شود. همچنین حجم حفره‌های نمونه ساخته شده با نسبت بیسموت

شکل ۲ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های ساخته شده با نسبت‌های گوناگون بیسموت به تنگستن را نشان می‌دهد. تصویرهای به‌دست آمده از این آنالیز نشان می‌دهد ذره‌های تشکیل شده در نمونه تنگستن اکسید خالص ریخت‌شناسی یکنواختی ندارند و توزیع اندازه و شکل ذره‌های ساخته شده غیر یکنواخت است. همچنین برای نمونه ساخته شده با نسبت مولی اولیه بیسموت به تنگستن ۰/۵ دیده می‌شود شکل ظاهری ذره‌های ساخته شده بصورت گل مانند است. با توجه به تصویرهای مربوط به نمونه ساخته شده با نسبت بیسموت به تنگستن برابر با ۱/۰ دیده می‌شود این نمونه شامل میکروکره‌هایی با قطر حدود ۴ میکرومتر است، که تصویرها با بزرگ‌نمایی بالاتر نشان می‌دهد همه سطح این میکروکره‌ها با نانوذره‌ها پوشیده شده است. همچنین تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ساخته شده با مقدار بیسموت بیشتر (نسبت بیسموت به تنگستن برابر با ۲/۰) نشان می‌دهد این نمونه از میکروکره‌هایی با قطر حدود ۷ میکرومتر تشکیل شده است، که همه سطح آن‌ها از نانوصفحه‌هایی با جهت‌گیری‌های نامنظم پوشیده شده است (شکل ۲ (د)). به نظر می‌رسد در مرحله ساخت نمونه‌ها، با افزایش مقدار بیسموت اندازه نانوذره‌ها دیده شده روی سطح میکروکره‌های (مربوط به نمونه ساخته شده با نسبت ۱/۰) رشد پیدا کرده و تبدیل به یکسری نانوصفحه‌ایی شده‌اند. بزرگ‌تر شدن اندازه نانوصفحه‌ها روی سطح باعث افزایش قطر میکروکره‌ها به حدود ۷ میکرومتر می‌شود. در ادامه از روش طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس برای شناسایی ترکیب شیمیایی نمونه‌ها استفاده شد. نتیجه‌های مربوط به نمونه ساخته شده با نسبت بیسموت به تنگستن ۱/۰ در شکل ۳ آورده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود ترکیب



شکل ۵ - (الف) و (ج) طیف جذبی و (ب) و (د) تعیین گاف انرژی نمونه‌های ساخته شده با نسبت‌های بیسموت برابر با (الف) و (ب) ۱/۰، (ج) و (د) ۱/۱.

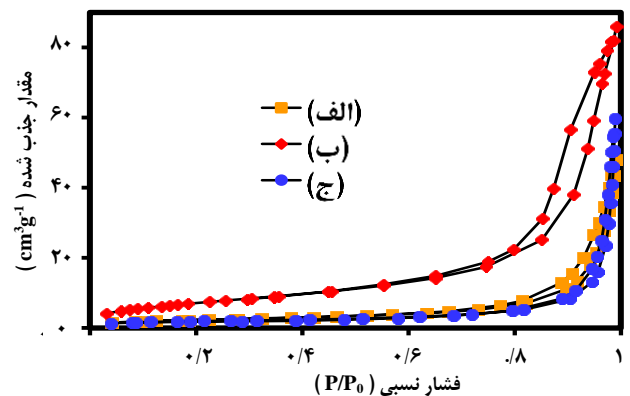
به‌دست آمده برای $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ خالص نزدیک به مقدار گزارش شده برای این ترکیب (~ 2.7 eV) در گزارش‌های قبلی است [۸]. از سوی دیگر، در گزارش‌های قبلی گاف انرژی نمونه $BiOCl$ خالص حدود ۳/۳ eV محاسبه شده است [۱۵-۱۶]. بنابراین نمونه ترکیبی یک کاهش گاف انرژی در مقایسه با $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ خالص و $BiOCl$ خالص را نشان می‌دهد. همان‌گونه که پیش‌تر گفته شد کاهش گاف انرژی ترکیب $WO_3/BiOCl$ نسبت به WO_3 خالص و $BiOCl$ خالص به جابه‌جایی لبه انرژی نوار ظرفیت $BiOCl$ به سمت انرژی‌های بالاتر نسبت داده می‌شود [۲۸]. بنابراین انتظار می‌رود ترکیب $WO_3 \cdot 0.33H_2O/BiOCl$ در مقایسه با $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ خالص، بدلیل گاف انرژی کوچک‌تر، با تابش نور مرئی فعالیت کاتالیست نوری بهتری از خود نشان دهد.

عملکرد کاتالیست نوری

در این بخش عملکرد کاتالیست نوری نمونه‌های ساخته شده برای تخریب مولکول‌های رودامین بی به عنوان مدل آلودگی مورد بررسی قرار می‌گیرد. طیف جذب محلول رودامین بی در حضور کاتالیست نوری ساخته شده با نسبت اولیه بیسموت به تنگستن برابر با ۱/۰ و در زمان‌های گوناگون پس از نوردهی با تابش لامپ زنون در شکل ۶ (الف) آورده شده است. دیده می‌شود این محلول دارای یک بیشینه در طول موج حدود ۵۵۴ نانومتر است، که با افزایش زمان نوردهی از شدت این قله کم می‌شود. بنابراین از تغییرهای شدت این قله می‌توان برای بررسی غلظت مولکول‌های رنگ رودامین بی موجود در آب و در نتیجه مقایسه عملکرد کاتالیست نوری نمونه‌ها استفاده کرد. شکل ۶ (ب) نتیجه‌های به‌دست آمده از تخریب مولکول‌های رنگ رودامین بی با تابش لامپ زنون

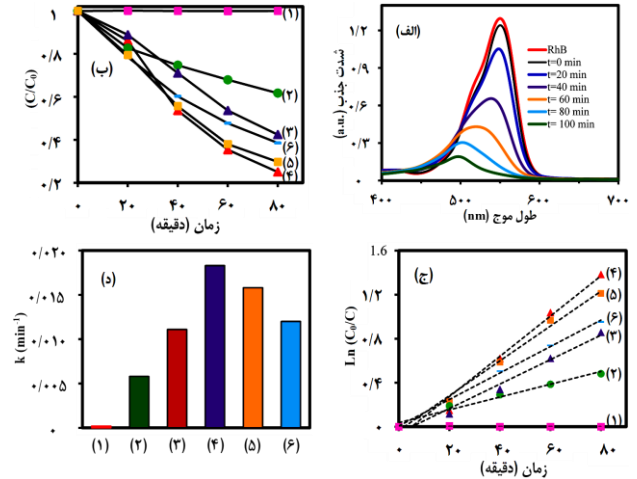
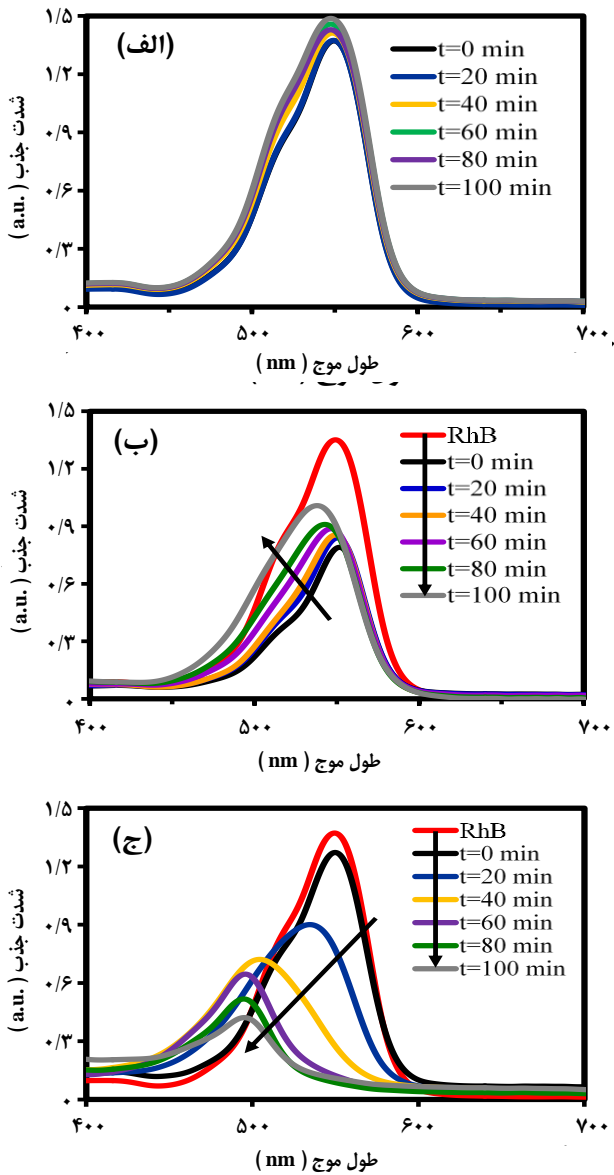
جدول ۱ - سطح ویژه، حجم حفره‌ها و قطر حفره‌های نمونه ساخته شده با نسبت‌های بیسموت به تنگستن برابر با (الف) ۱/۰، (ب) ۱/۱، (ج) ۲/۱.

| نمونه | سطح ویژه ($m^2 g^{-1}$) | حجم حفره‌ها ($cm^3 g^{-1}$) | قطر حفره‌ها (nm) |
|-------|---------------------------|-------------------------------|------------------|
| (الف) | ۸/۲۸ | ۰/۰۷۴ | ۳۵/۷۶ |
| (ب) | ۲۶/۶۰ | ۰/۱۳۱ | ۱۹/۷۴ |
| (ج) | ۶/۹۷ | ۰/۰۹۲ | ۵۲/۹۹ |



شکل ۶ - هم‌دمای جذب / واجذب گاز نیترژن توسط نمونه‌های ساخته شده با نسبت‌های بیسموت به تنگستن برابر با (الف) ۱/۰، (ب) ۱/۱، (ج) ۲/۱.

به تنگستن ۱/۰ نسبت به دیگر نمونه‌ها بزرگ‌تر است. همان‌گونه که می‌دانیم حجم مناسب منفذها موجب می‌شود مولکول‌های مواد آلوده و همچنین امواج نور بیش‌تری به عمق ماده نفوذ کرده و در نتیجه باعث افزایش فعالیت حامل‌های بار و بهبود عملکرد کاتالیست نوری می‌شود [۲۹]. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های یک ماده کاتالیست نوری برای فعال بودن در ناحیه مرئی، داشتن گاف انرژی در این محدوده برای تولید جفت‌های الکترون - حفره است. برای تعیین گاف انرژی نمونه‌ها طیف جذبی ماورابنفش - مرئی نمونه اکسید تنگستن خالص و نمونه ساخته شده با نسبت بیسموت به تنگستن ۱/۰ با استفاده از طیف عبور پخشی اندازه‌گیری شد. در یک نیمه‌رسانای بلوری می‌توان گاف انرژی را با استفاده از رابطه‌ی $(\alpha h\nu) \propto (h\nu - E_g)^n$ محاسبه نمود [۳۰-۳۲]. در رابطه‌ی بالا α ضریب جذب، ν فرکانس، h ثابت پلانک و E_g گاف انرژی است. n نیز وابسته به انتقال در نیمه‌رسانا است که برای نیمه‌رساناهای با گاف غیرمستقیم برابر با ۲ و برای نیمه‌رساناهای با گاف مستقیم برابر با ۰/۵ است. از این رو گاف انرژی را می‌توان با برون‌یابی لبه تابع $(\alpha h\nu)^{1/n}$ به سمت صفر به‌دست آورد. نتیجه‌های به‌دست آمده (شکل ۵) نشان می‌دهد گاف انرژی نمونه ساخته شده بدون حضور بیسموت ($WO_3 \cdot 0.33H_2O$) و نمونه ساخته شده با نسبت بیسموت به تنگستن برابر با ۱/۰ ($WO_3 \cdot 0.33H_2O/BiOCl$) به ترتیب ۲/۶۰ eV و ۲/۲۱ eV است. مقدار



شکل ۶ - (الف) طیف جذبی محلول رنگ رودامین بی (۱۰ mg/L) در حضور کاتالیست نوری ساخته شده با نسبت بیسموت به تنگستن برابر با ۱/۰ و (ب) عملکرد کاتالیست نوری، (ج) $\ln(C/C_0)$ بر حسب زمان تابش، و (د) سرعت تخریب رنگ تحت تابش لامپ ال ای دی. (۱) بدون حضور کاتالیست نوری و در حضور کاتالیست‌های نوری ساخته شده با نسبت بیسموت به تنگستن برابر با (۲) ۰، (۳) ۰/۵، (۴) ۱/۰، (۵) ۱/۵ و (۶) ۲/۰.

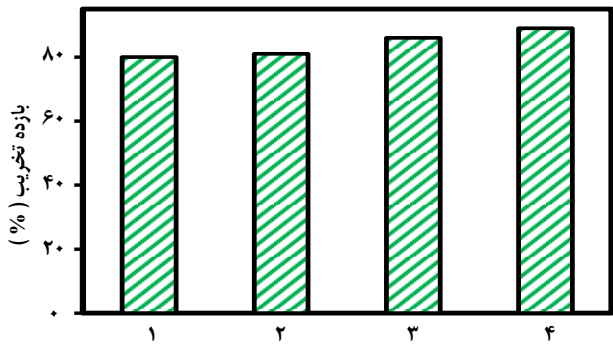
بدون حضور کاتالیست نوری و در حضور کاتالیست‌های نوری ساخته شده با نسبت‌های اولیه بیسموت به تنگستن گوناگون را نشان می‌دهد. همان‌گونه که شکل ۶ (ب-۱) نشان می‌دهد بدون حضور کاتالیست نوری تغییری در غلظت رودامین بی ظاهر نمی‌شود، که نشان دهنده‌ی پایداری این رنگ در مقابل تابش لامپ زنون است. با این حال، برای نمونه $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ خالص در مدت زمان ۸۰ دقیقه نوردهی حدود ۴۰٪ از مولکول‌های رنگ رودامین بی از بین می‌رود. این مقدار برای نمونه ساخته شده با نسبت بیسموت به تنگستن ۱/۰ حدود ۸۰٪ است. برای دیگر نمونه‌ها مقدار به دست آمده بین این دو عدد است.

در شکل ۶ (ج) نمودار $\ln(C/C_0)$ بر حسب t و خط فیت شده بر داده‌ها رسم شده است، که نشان دهنده‌ی یک نمودار خطی است. بنابراین می‌توان گفت سینتیک تخریب مولکول‌های رنگ از معادله سینتیکی شبه درجه اول $\ln(C_0/C) = kt$ پیروی می‌کند. C و C_0 به ترتیب غلظت رودامین بی در لحظه اولیه و غلظت رودامین بی پس از زمان t است، و k ثابت سینتیک (سرعت تخریب رنگ) است. مقدارهای ثابت سینتیک مولکول‌های رنگ در شکل ۶ (د) نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد سرعت تخریب رنگ (k) برای نمونه ساخته شده با نسبت بیسموت به تنگستن ۱/۰ بزرگتر از دیگر نمونه‌ها است، مقدار k برای این نمونه حدود $10^{-4} \times 198 \text{ min}^{-1}$ است. بنابراین با مقایسه عملکرد کاتالیست نوری نمونه‌های ساخته شده با مقدارهای اولیه

شکل ۷ - طیف جذبی محلول رنگ رودامین بی (۱۰ mg/L) بدون حضور کاتالیست نوری و در حضور کاتالیست‌های نوری ساخته شده با نسبت بیسموت به تنگستن برابر با (ب) $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ و (ج) ۱/۰ تحت تابش لامپ ال ای دی.

بیسموت به تنگستن متفاوت دیده شد نمونه ساخته شده با نسبت ۱/۰ بهترین عملکرد کاتالیست نوری در تخریب مولکول‌های رودامین بی با تابش لامپ زنون را نشان می‌دهد.

یکی از اهداف این مطالعه ساخت کاتالیست نوری است که در ناحیه مرئی که حدود ۴۳٪ انرژی خورشید را تشکیل می‌دهد، فعال باشد. بنابراین برای بررسی عملکرد کاتالیست نوری نمونه‌ها در ناحیه مرئی از یک لامپ ال ای دی با نور سفید (۳۰ W) به عنوان منبع نور مرئی



شکل ۸ - تکرار پذیری عملکرد کاتالیست نوری نمونه ساخته شده با نسبت بیسموت به تنگستن برابر با ۱/۰ تحت تابش لامپ زنون.

ساخته شده با نسبت بیسموت به تنگستن ۱/۰ در شکل ۸ آورده شده است. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود پس از پایان ۴ چرخه این نمونه پایداری خیلی خوبی برای تخریب محلول رنگ رودامین بی از خود نشان می‌دهد. حتی می‌توان ادعا کرد با افزایش تعداد چرخه‌ها عملکرد کاتالیست نوری این نمونه بهتر شده است. از آنجایی که ۶ ماه پس از ساخت، از این نمونه آزمون کاتالیست نوری گرفته شده است، این بهبود عملکرد می‌تواند به فعال شدن سایت‌های سطحی نسبت داده شود که با گذشت زمان غیرفعال شده و پس از چند چرخه کاتالیست نوری دو مرتبه فعال شده‌اند.

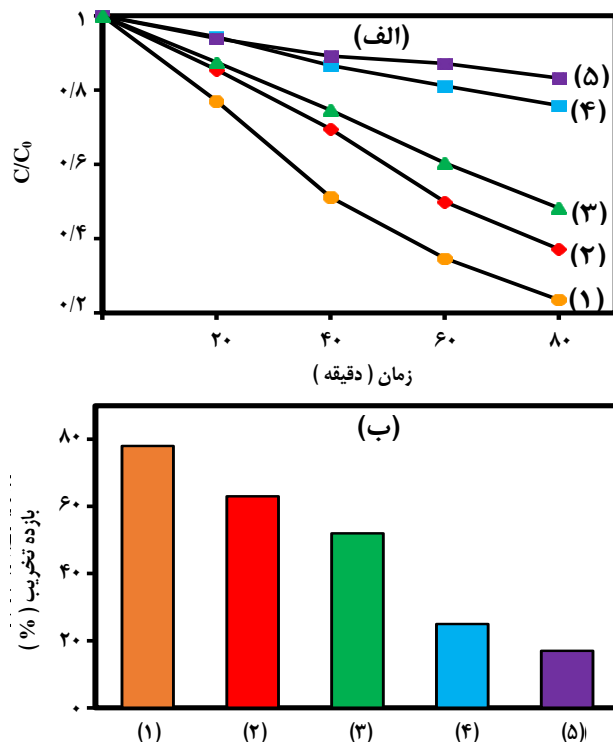
به منظور تعیین گونه‌های فعال شرکت کننده در اکسایش و کاهش مولکول‌های رودامین بی، از آزمایش به تله انداختن گونه‌های فعال استفاده شد. برای انجام این کار از $K_2Cr_2O_7$ ، $EDTA-2Na$ ، ترتیوتیل الکل (TBA)، و بنزوکینون (BQ) به ترتیب به عنوان تله برای به دام انداختن الکترون‌ها، حفره‌ها، رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل (OH^\cdot) و رادیکال‌های آزاد اکسیژن (O_2^\cdot) استفاده شد [۳۴-۳۶]. برای انجام این کار در مرحله تاریکی مقدار یک میلی مولار از هر یک از تله‌ها به محلول رنگ رودامین بی در حضور کاتالیست نوری ساخته شده با نسبت بیسموت به تنگستن ۱/۰ افزوده شد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۹ آورده شده است. دیده می‌شود وقتی از $EDTA-2Na$ و BQ به عنوان تله استفاده می‌شود، بازده تخریب کاتالیست نوری مولکول‌های رودامین بی بشدت کاهش می‌یابد. این در حالی است که وقتی از TBA و $K_2Cr_2O_7$ به عنوان تله استفاده می‌شود، بازده تخریب مولکول‌های رودامین بی به مقدار کم‌تری کاهش می‌یابد. با توجه به نتیجه‌های به دست آمد می‌توان اگر چه هم الکترون‌ها و هم حفره‌ها در واکنش‌های کاتالیست نوری نقش دارند، ولی حفره‌ها و رادیکال‌های اکسیژن مهم‌ترین نقش در تخریب مولکول‌های رودامین بی را بر عهده دارند.

استفاده شد. شکل ۷ (الف) تغییر غلظت رنگ رودامین بی بدون حضور کاتالیست نوری با تابش نور لامپ ال ای دی را نشان می‌دهد. طیف اول مربوط به رنگ رودامین بی (۱۰ mg/L) و طیف‌های بعدی مربوط به رنگ رودامین بی زیر تابش لامپ ال ای دی در بازه‌های زمانی ۲۰ دقیقه است. دیده می‌شود بدون حضور کاتالیست نوری و تحت تابش نور مرئی تغییر قابل دیدن در شدت قله جذب اتفاق نمی‌افتد. بنابراین می‌توان گفت رنگ رودامین بی در مقابل تابش ال ای دی پایدار است. در ادامه عملکرد کاتالیست نوری نمونه‌های ساخته شده بدون حضور بیسموت ($WO_3 \cdot 0.33H_2O$) و نمونه ساخته شده با نسبت بیسموت به تنگستن برابر با ۱/۰ ($WO_3 \cdot 0.33H_2O/BiOCl$) با تابش نور مرئی بررسی شد. طیف جذب این نمونه‌های در زمان‌های گوناگون پس از تابش نور مرئی در شکل ۷ (ب-ج) آورده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود برای نمونه $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ خالص، نه تنها کاهش در شدت قله ۵۵۴ nm دیده نمی‌شود حتی در برخی موردها بر شدت آن نیز افزوده می‌شود. این در حالی است که برای نمونه $WO_3 \cdot 0.33H_2O/BiOCl$ کاهش در شدت قله جذب رودامین بی قابل دیدن است، به طوری که پس از ۱۰۰ دقیقه نوردی تقریباً ۶۹٪ مولکول‌های رودامین بی تخریب می‌شوند. بنابراین در تأیید نتیجه‌های طیف عبور پخشی ماورابنفش - مرئی می‌توان گفت از آنجا که گاف انرژی نمونه $WO_3 \cdot 0.33H_2O/BiOCl$ کوچک‌تر از گاف انرژی نمونه $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ خالص است، این نمونه جذب نور مرئی بیش‌تر و در نتیجه عملکرد کاتالیست نوری بهتری از خود نشان می‌دهد. همچنین با توجه به شکل ۷ (ج) دیده می‌شود همزمان با کاهش شدت، یک جابجایی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر در قله جذب رنگ اتفاق می‌افتد. در گزارش‌های پیشین نشان داده شده است در حضور برخی فوتوکالیست‌ها مولکول‌های رودامین بی می‌تواند با تابش نور به ترکیب‌های دیگری، که طول موج جذبی آن‌ها کوتاه‌تر از طول موج جذب رودامین بی در ۵۵۴ nm است، تبدیل شوند [۳۳، ۳۴]. بنابراین در تحلیل نتیجه‌های کاتالیست نوری به دست آمده در این پژوهش می‌توان گفت مولکول‌های رودامین بی تحت تابش لامپ زنون به‌وسیله کاتالیست نوری ترکیبی $WO_3 \cdot 0.33H_2O/BiOCl$ به‌طور مستقیم تخریب می‌شوند، ولی با تابش لامپ ال ای دی همزمان با تبدیل شدن به مولکول‌های کوچک‌تر فرایند تخریب نیز اتفاق می‌افتد.

یکی از ویژگی‌های مهمی که باید یک کاتالیست نوری برای استفاده در کاربردهای عملی داشته باشد، پایداری و تکرارپذیری بودن آن است. به همین دلیل در ادامه تکرارپذیری نمونه‌ها در ۴ چرخه پشت‌سرهم مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده برای نمونه

لامپ زنون برای تخریب مولکول‌های رودامین بی نشان داد نمونه ساخته شده با مقدار مولی اولیه بیسموت به تنگستن برابر با ۱/۰ بهترین عملکرد کاتالیست نوری را از خود نشان می‌دهد. در حضور ۱۰ میلی گرم از این کاتالیست نوری تقریباً ۸۰٪ مولکول‌های رودامین بی موجود در یک محلول ۶۰ میلی لیتری (۱۰ mg/L) تخریب می‌شوند. همچنین بررسی عملکرد کاتالیست نوری تحت تابش نور مرئی نشان داد برای نمونه ساخته شده با نسبت بیسموت به تنگستن ۱/۰ در مدت زمان ۱۰۰ دقیقه به تقریب ۶۹٪ مولکول‌های رنگ تخریب می‌شوند، این در حالی است که عملکرد کاتالیست نوری نمونه ساخته شده بدون حضور بیسموت ($\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ خالص) قابل صرف نظر کردن است. بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌های ساخته شده نشان داد، گاف انرژی نمونه ساخته شده با مقدار اولیه بیسموت به تنگستن ۱/۰ برابر 2.21 eV است و کوچک‌تر از گاف انرژی نمونه $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ خالص (2.60 eV) است. همچنین این نمونه سطح ویژه بزرگ‌تری دارد. بنابراین عملکرد کاتالیست نوری نسبتاً بالای این نمونه در مقایسه با $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ خالص به عامل‌هایی مانند گاف انرژی کوچک‌تر، سطح مؤثر بزرگ‌تر و جفت‌شدگی بین دو نیمه رسانای $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ و BiOCl نسبت داده می‌شود. جفت‌شدگی نیمه‌رساناها باعث افزایش جذب نور و در نتیجه افزایش تولید زوج‌های الکترون-روزنه می‌شود. افزون بر این، جفت‌شدگی نیمه‌رساناها به‌طور مؤثری بازترکیب جفت‌های الکترون-روزنه تولید شده در فصل مشترک را کاهش می‌دهد. همچنین آزمایش مربوط به تعیین گونه‌های فعال شرکت کننده در واکنش‌های کاتالیست نوری نشان می‌دهد اگر چه هم الکترون‌ها و هم حفره‌ها در واکنش‌های کاتالیست نوری نقش دارند، ولی حفره‌ها و رادیکال‌های اکسیژن مهم‌ترین نقش در تخریب مولکول‌های رودامین بی را بر عهده دارند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۹/۲۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۲۹



شکل ۹ - استفاده از تله‌ها برای تعیین گونه‌های فعال شرکت کننده در واکنش‌های کاتالیست نوری نمونه ساخته شده با نسبت‌های بیسموت به تنگستن برابر با ۱/۰. (۱) بدون استفاده از تله، و با استفاده از تله‌های (۲) TBA، (۳) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، (۴) BQ و (۵) EDTA-2Na.

نتیجه گیری

در این کار نیمه‌رسانای ترکیبی $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{BiOCl}$ با روش آسان و ارزان قیمت هیدروترمال ساخته شد. نتیجه‌های الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد ساختار بلوری این نمونه به‌صورت ترکیبی از دو فاز بلوری اورترومبیک $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ و تتراگونال BiOCl است. بررسی عملکرد کاتالیست نوری نمونه‌های ساخته شده با تابش

مراجع

- [1] Dong S., Feng J., Fan M., Pi Y., Hu L., Han X., Liu M., Sun J., Sun J., *Recent Developments in Heterogeneous Photocatalytic Water Treatment Using Visible Light-Responsive Photocatalysts: A Review*, *Rsc Advances*, **5**: 14610-14630 (2015).
- [2] Qu J., Fan M., *The Current State of Water Quality and Technology Development for Water Pollution Control in China*, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **40**: 519-560 (2010).

- [3] Tanveer M., Guyer G.T., [Solar Assisted Photo Degradation of Wastewater by Compound Parabolic Collectors: Review of Design and Operational Parameters](#), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **24**: 534-543 (2013).
- [4] Wang H., Zhang L., Chen Z., Hu J., Li S., Wang Z., Liu J., Wang X., [Semiconductor Heterojunction Photocatalysts: Design, Construction, and Photocatalytic Performances](#), *Chemical Society Reviews*, **43**: 5234-5244 (2014).
- [5] Opoku F., Govender K.K., Sittert C.G.E., Govender P.P., [Recent Progress in the Development of Semiconductor-Based Photocatalyst Materials for Applications in Photocatalytic Water Splitting and Degradation of Pollutants](#). *Advanced Sustainable Systems*, **1700006**: 1-24 (2017).
- [6] Liu S., Yin K., Ren W., Cheng B., Yu J., [Tandem Photocatalytic Oxidation of Rhodamine B over Surface Fluorinated Bismuth Vanadate Crystals](#), *Journal of Materials Chemistry*, **22**: 17759-17767 (2012).
- [7] Cai H., Cheng L., Xu F., Wang H., Xu W., Li F., [Fabrication of the Heterojunction Catalyst \$\text{BiVO}_4/\text{P25}\$ and Its Visible-Light Photocatalytic Activities](#), *Royal Society Open Science*, **5**: 180752 (2018).
- [8] Zheng Y., Chen G., Yu Y., Zhou Y., He F., [Synthesis of Carbon Doped \$\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}\$ Hierarchical Photocatalyst with Improved Photocatalytic Activity](#). *Applied Surface Science*, **362**: 182-190 (2016).
- [۹] صباغی، صمد؛ ظرافت، محمدمهدی؛ ظرافت، محمدمهدی؛ تجزیه فتوکاتالیستی فنول با استفاده از نانوکامپوزیت C-TiO₂، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۷: ۴۱ تا ۵۰ (۱۳۹۷).
- [10] Low J., Yu J., Jaroniec M., Wageh S., Al-Ghamdi A.A., [Heterojunction Photocatalysts](#), *Advanced Materials*, **29**: 1601694 (2017).
- [11] Bahramian, A.R., [Enhanced Photocatalytic Activity of Sol-Gel Derived Coral-like TiO₂ Nanostructured Thin Film](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **35** (2): 27-41 (2016).
- [12] Zhou Y., Zhang S., Ding Y., Zhang L., Zhang C., Zhang X., Zhao Y., Yu G., [Efficient Solar Energy Harvesting and Storage Through a Robust Photocatalyst Driving Reversible Redox Reactions](#), *Advanced Materials* **103**: 1802294–1802297 (2018).
- [13] Gondal M.A., Xiaofeng C., Dastageer M.A., "Novel Bismuth-Oxyhalide-Based Materials and Their Applications", Springer, India (2017).
- [14] Li H., Shi J., Zhao K., Zhang L., [Sustainable Molecular Oxygen Activation with Oxygen Vacancies on the {001} Facets of BiOCl Nanosheets under Solar Light](#), *Nanoscale*, **6**: 14168-14173 (2014).
- [15] Tahmasebi N., Maleki Z., Farahnak P., [Enhanced Photocatalytic Activities of Bi₂WO₆/BiOCl Composite Synthesized by One-Step Hydrothermal Method with the Assistance of HCl](#), *Materials Science in Semiconductor Processing*, **89**: 32-40 (2019).

- [16] Li K., Liang Y., Yang J., Gao Q., Zhu Y., Liu S., Xu R., Wu X., [Controllable Synthesis of {001} Facet Dependent Foursquare BiOCl Nanosheets: A High Efficiency Photocatalyst for Degradation of Methyl Orange](#), *J. Alloy. Compd.*, **695**: 238–249 (2017).
- [17] Tahmasebi N., Madmoli S., [Facile Synthesis of a \$WO_x/Cs_yWO_3\$ Heterostructured Composite as a Visible Light Photocatalyst](#), *RSC Advances*, **8**: 7014-7021 (2018).
- [18] Wu X., Wang J., Zhang G., Katsumata K.I., Yanagisawa K., Sato T., Yin S., [Series of \$M_xWO_3/ZnO\$ \(M= K, Rb, \$NH_4\$ \) Nanocomposites: Combination of Energy Saving and Environmental Decontamination Functions](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **201**: 128-136 (2017).
- [19] Li G., Jiang B., Xiao S., Lian Z., Zhang D., Jimmy C.Y., Li H., [An Efficient Dye-Sensitized BiOCl Photocatalyst for Air and Water Purification under Visible Light Irradiation](#), *Environmental Science: Processes & Impacts*, **16**: 1975-1980 (2014).
- [20] Liu W., Shang Y., Zhu A., Tan P., Liu Y., Qiao L., Chu D., Xiong X., J. Pan, [Enhanced Performance of Doped BiOCl Nanoplates for Photocatalysis: Understanding from Doping Insight Into Improved Spatial Carrier Separation](#), *Journal of Materials Chemistry A*, **5**: 12542-12549 (2017).
- [21] Di J., Xia J., Yin S., Xu H., Xu L., Xu Y., He M., Li H., [One-Pot Solvothermal Synthesis of Cu-Modified BiOCl via a Cu-Containing Ionic Liquid and Its Visible-Light Photocatalytic Properties](#), *RSC Advances*, **4**: 14281-14290 (2014).
- [22] Di J., Xia J., Ji M., Wang B., Yin S., Zhang Q., Chen Z., Li H., [Carbon Quantum Dots Modified BiOCl Ultrathin Nanosheets with Enhanced Molecular Oxygen Activation Ability for Broad Spectrum Photocatalytic Properties and Mechanism Insight](#), *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**: 20111-20123 (2015).
- [23] Li W., Tian Y., Li H., Zhao C., Zhang B., Zhang H., Geng W., Zhang Q., [Novel BiOCl/TiO₂ Hierarchical Composites: Synthesis, Characterization and Application on Photocatalysis](#), *Applied Catalysis A: General*, **516**: 81-89 (2016).
- [24] Fu R., Zeng X., Ma L., Gao S., Wang Q., Wang Z., Huang B., Dai Y., Lu J., [Enhanced Photocatalytic and Photoelectrochemical Activities of Reduced TiO_{2-x}/BiOCl Heterojunctions](#), *Journal of Power Sources*, **312**: 12-22 (2016).
- [25] Han X., Dong S., Yu C., Wang Y., Yang K., Sun J., [Controllable Synthesis of Sn-Doped BiOCl for Efficient Photocatalytic Degradation of Mixed-Dye Wastewater under Natural Sunlight Irradiation](#). *Journal of Alloys and Compounds*, **685**: 997-1007 (2016).
- [26] Yang W., Wen Y., Zeng D., Wang Q., Chen R., Wang W., Shan B., [Interfacial Charge Transfer and Enhanced Photocatalytic Performance for the Heterojunction \$WO_3/BiOCl\$: First-Principles Study](#), *Journal of Materials Chemistry A*, **2**: 20770-20775 (2014).
- [27] Huang Z.F., Song J., Pan L., Jia X., Li Z., Zou J.J., Zhang X., Wang L., [\$W_{18}O_{49}\$ Nanowire Alignments with a BiOCl Shell as an Efficient Photocatalyst](#), *Nanoscale*, **6**: 8865-8872 (2014).

- [28] Yang W., Wen Y., Chen R., Zeng D., Shan, B., [Study of Structural, Electronic and Optical Properties of Tungsten Doped Bismuth Oxychloride by DFT Calculations](#), *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**: 21349-21355 (2014).
- [29] Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S., [Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution \(IUPAC Technical Report\)](#), *Pure and Applied Chemistry* **87**: 1051-1069 (2015).
- [30] Huang L., Fang W., Yang Y., Wu J., Yu H., Dong X., Wang T., Liu Z., Zhao B., [Three-Dimensional \$\text{MoO}_3\$ Nanoflowers Assembled with Nanosheets for Rhodamine B Degradation under Visible Light](#), *Materials Research Bulletin*, **108**: 38-45 (2018).
- [31] Zhang L., Niu C.G., Xie G.X., Wen X.J., Zhang X.G., Zeng G.M., [Controlled Growth of \$\text{BiOCl}\$ with Large \$\{010\}\$ Facets for Dye Self-Photosensitization Photocatalytic Fuel Cells Application](#), *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**: 4619-4629 (2017).
- [32] Zou L.X., Liu Q.C., Zhong Q., Bai X.M., Dong L.J., [The Characterization and Photocatalytic Properties of Mesoporous \$\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NiO}\$ Nanocrystalline Synthesized through Using the Microwave Radiation Method](#), *In Advanced Materials Research*, **60**: 480-485 (2009).
- [33] Huizhong A., Yi D.U., Tianmin W.A.N.G., Cong W.A.N.G., Weichang H.A.O., Zhang J., [Photocatalytic Properties of \$\text{BiOX}\$ \(X= Cl, Br, and I\)](#), *Rare Metals*, **27**: 243-250 (2008).
- [34] Chen L., Huang R., Xiong M., Yuan Q., He J., Jia J., Yao M.Y., Luo S.L., Au C.T., Yin S.F., [Room-Temperature Synthesis of Flower-Like \$\text{BiOX}\$ \(X=Cl, Br, I\) Hierarchical Structures and Their Visible-Light Photocatalytic Activity](#), *Inorganic Chemistry*, **52**: 11118-11125 (2013).
- [35] Ao Y., Wang K., Wang P., Wang C., Hou J., [Fabrication of p-Type \$\text{BiOCl}/\text{n-Type La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\$ Facet-Coupling Heterostructure with Enhanced Photocatalytic Performance](#), *Rsc Advances*, **6**: 48599-48609 (2016).
- [36] Wang K., Shao C., Li X., Zhang X., Lu N., Miao F., Liu Y., [Hierarchical Heterostructures of p-Type \$\text{BiOCl}\$ Nanosheets on Electrospun N-Type \$\text{TiO}_2\$ Nanofibers with Enhanced Photocatalytic Activity](#), *Catalysis Communications*, **67**: 6-10 (2015).