

بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی میکروتسمه‌های Bi_2WO_6 ساخته شده به روش الکتروریسی

فرحناک ، پریسا؛ طهماسبی، نعمت؛ برزگر، شهرام؛ مدملی، سمیه؛ طالب زاده، محمد داود؛

دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی جندی شاپور، دزفول

چکیده

در این مقاله، میکروتسمه‌های Bi_2WO_6 با قطری حدود یک میکرومتر و ضخامت 200 nm نانومتر به روش الکتروریسی ساخته شدند. نمونه‌های ساخته شده با استفاده از آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، و طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج XRD تشکیل Bi_2WO_6 با ساختار اورتورمبیک را نشان می‌دهد. تصاویر SEM ساختار تسمه مانند نمونه‌ها را نشان می‌دهد. در نهایت با کمک طیف سنجی UV-Vis خواص اپتیکی و فوتوکاتالیستی نمونه‌ها بررسی شد.

Investigation of photocatalytic activity of Bi_2WO_6 synthesized by electrospinning Farahnak, Parisa; Tahmasebi, Nemat; Barzegar, Shahram; Madmoli, Somayah. Talebzadeh, Mohammad Davoud

¹ Department of Basic Science, Jundi Shapur University of Technology, Dezful

Abstract

In this paper, one dimensional Bi_2WO_6 microbelts with a diameter of about one micrometer and thickness of $\sim 200 \text{ nm}$ were synthesized by electrospinning method. The synthesized samples were investigated by using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). XRD results indicate the formation of Bi_2WO_6 with Orthorhombic structure. SEM images show the belt like structure of samples. Finally, the optical and photocatalytic properties of samples were investigated by UV-Vis Spectroscopy.

PACS No.

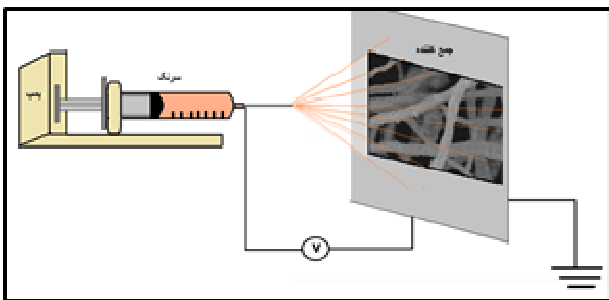
از اکسیدهای آرویلوس با ساختار لایه‌ای متناوب است که به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار خوبی که دارد اخیراً مورد توجه زیادی قرار گرفته است. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد فعالیت فوتوکاتالیستی بیسموت تنگستات در ناحیه مرئی است [۴]. روش‌های زیادی برای ساخت این ترکیب وجود دارد که در میان آنها الکتروریسی به دلیل آسانی، ارزان بودن و تکرارپذیری مناسب‌تر است [۵]. در این روش پس از خروج محلول از سر سوزن، بارهای الکترواستاتیکی که بر روی سطح مایع محلول وجود دارند موجب تشکیل مخروط تیلور در نوک سوزن می‌شوند. نیروی دافعه‌ی موجود در سطح محلول و اختلاف پتانسیل زیادی که بین سر سوزن و جمع‌کننده وجود دارد موجب کشیده شدن جت به سمت جمع‌کننده می‌شود. در طی این مسیر حلال تبخیر

مقدمه

امروزه آلودگی‌های محیط زیست به خصوص آلودگی آب یکی از دغدغه‌های اصلی بسیاری از جوامع به شمار می‌رود [۲]. فوتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی به دلیل کاربردهای فراوانی که در تبدیل انرژی خورشیدی و ... دارند به میزان زیادی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. متاسفانه بیشتر فوتوکاتالیست‌ها از قبیل ZnO و TiO_2 به دلیل گاف انرژی نسبتاً پهنی که دارند تنها قادرند نور فرابنفش را جذب کنند، که تنها حدود ۴٪ از نور خورشید را تشکیل می‌دهد [۳]. از آنجایی که سهم نور مرئی در طیف نور خورشید حدود ۴۳٪ است، استفاده از فوتوکاتالیستی که در ناحیه مرئی فعال باشد اهمیت زیادی پیدا کرده است. بیسموت تنگستات (Bi_2WO_6) یکی

شد، که با اضافه کردن محلول شماره ۲ به آن محلول کاملاً شفافی بدست آمد. در ادامه ۵ گرم از این محلول به محلول شماره ۱ اضافه شد و سپس به مدت ۱۵ ساعت تحت همزدن شدید مغناطیسی قرار گرفت.

محلول نهایی در یک سرنگ ۱۰ سی سی قرار داده شد. شکل (۱) شماتیک دستگاه الکترورسی استفاده شده در این تحقیق را نشان می‌دهد. فاصله بین سر سوزن تا جمع‌کننده ۱۱ سانتیمتر و ولتاژ اعمال شده ۱۹ کیلوولت بود. پس از اتمام فرایند الکترورسی، الیاف‌های الکترورسی شده از روی فویل آلومینیومی که بر روی صفحه جمع‌کننده قرار داشت جمع‌آوری شده و برای انجام عمل پخت و از بین رفتن پلیمر تا دمای ۵۰۰ درجه با نرخ ۱ درجه سانتیگراد بر دقیقه گرمادهی شده و سپس به مدت ۱ ساعت در ۵۰۰ درجه قرار داده شدند.



شکل (۱) شماتیکی از دستگاه الکترورسی مورد استفاده برای تولید نانوالیاف

فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها با حل کردن الیاف‌های Bi_2WO_6 در ۲۰ سی سی از محلول حاوی رودامین B (۱ppm)، و در حضور لامپ زنون ۵۵ وات مورد بررسی قرار گرفت. به منظور رسیدن به تعادل جذب و واجذب، محلول آماده شده در ابتدا به مدت ۱ ساعت در تاریکی همزده شد. سپس در فواصل زمانی ۴۵ دقیقه، ۳ سی سی از محلول را برداشته و سپس سانتیفریوژ می‌شود. در نهایت طیف UV-vis نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

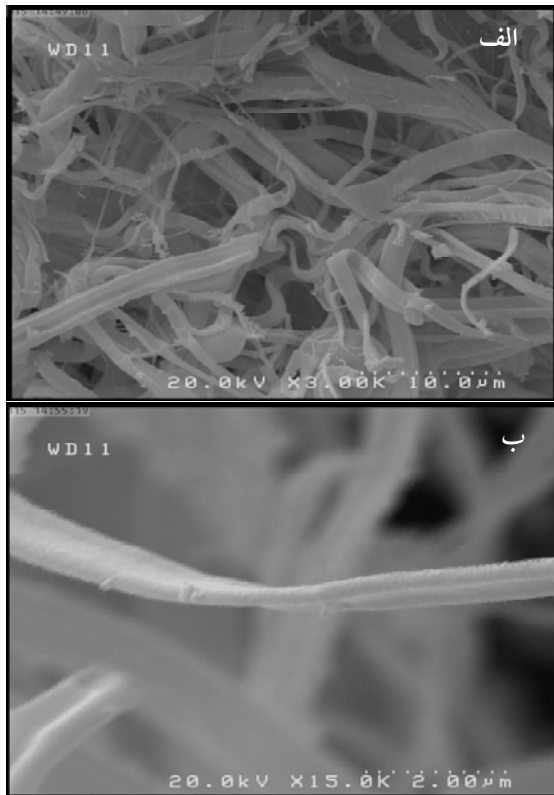
نتایج مربوط به پراش پرتو ایکس (شکل (۲)) نشان می‌دهد ترکیب Bi_2WO_6 با ساختار کریستالی اورتورمبیک مطابق کارت شبکه $a=5.45 \text{ \AA}$ ، $b=5.43 \text{ \AA}$ و $c=16.43$ با پارامترهای شبکه

می‌شود و فیبرها به سمت جمع‌کننده کشیده می‌شوند و در نهایت بر روی جمع‌کننده قرار می‌گیرند [۶]. هر چند استفاده از این روش برای ساخت نانوفیبرهای استوانه‌ای شکل رایج است، اما در ترکیبات مختلفی از قبیل BaTiO_3 ، Al_2O_3 ، $\text{InO}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ و Bi_2WO_6 دیگر ساختارهای فیبر شکل با سطح صاف از قبیل نانوتسمه و نانوکمان و میکروتسمه نیز گزارش شده است [۷-۱۰]. بدلیل سطح موثر بزرگ نانوتسمه‌ها و نانوکمان‌ها انتظار می‌رود واکنش‌پذیری زیادی داشته باشند و برای استفاده در حسگرهای گازی و فوتوکاتالیست‌ها مناسب باشند. اخیراً در چندین گزارش به مقایسه نانوفیبرهای استوانه‌ای و دیگر ساختار نانوفیبرها از قبیل نانوتسمه‌ها پرداخته شده است. بعنوان مثال در یکی از این کارها بهبود خاصیت فوتولومینسانس فیبرهای تسمه‌ای شکل در مقایسه با فیبرهای استوانه‌ای مشاهده شده است [۱۰]. نانوتسمه‌های Bi_2WO_6 از جمله نانوساختارهایی هستند که در سالان اخیر کمتر گزارش شده است. بنابراین در این مقاله سعی شده است میکروتسمه‌های Bi_2WO_6 با روش ساده الکترورسی و پس از پخت نانوفیبرهای الکترورسی شده بدست آید. همچنین خاصیت فوتوکاتالیست نمونه‌های ساخته شده با تجزیه مولکولهای RhB در حضور شبیه ساز خورشیدی بررسی می‌شود.

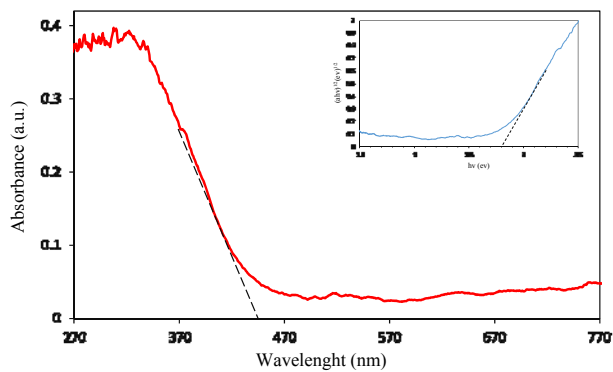
روشهای آزمایشی

مواد مورد استفاده برای تهیه محلول شامل اسید تنگستیک (H_2WO_4)، بیسموت نیترات پنج آبه ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)، اسید هیدروکلریک (HCl)، اسید سیتریک ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)، پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP)، اتانول و آب است. برای تهیه محلول الکترورسی در این کار از مقدار مواد اولیه H_2WO_4 و $\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ با نسبت مولی $\text{Bi}/\text{W}=2$ استفاده می‌شود. محلول شماره ۱ با حل کردن ۳/۷۵ گرم PVP در ۵ گرم اتانول بدست آمد؛ سپس برای به دست آوردن محلول شماره ۲، ۰/۱۲۷ H_2WO_4 در ۲/۵ سی سی آب حل شد و سپس ۰/۵۲ گرم HCl به آن اضافه شد. محلول بیسموت تنگستات (محلول شماره ۳) نیز به با حل کردن ۰/۴۸۵ گرم $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ در ۲/۳۸ گرم محلول اسید سیتریک ۶/۸۵ مولار به دست آمد. پس از همزدن محلول شماره ۳ به مدت ۱۰ دقیقه، محلول کلوییدی سفید رنگی تولید

ماکزیمم جذب مشاهده می‌شود؛ مربوط به از بین رفتن گروه اتیل در مدت زمان پرتودهی است [۱۱].



شکل (۳-الف و ب) تصویر SEM الیافهای Bi_2WO_6 ساخته شده به روش الکتروریسی در دو بزرگنمایی متفاوت



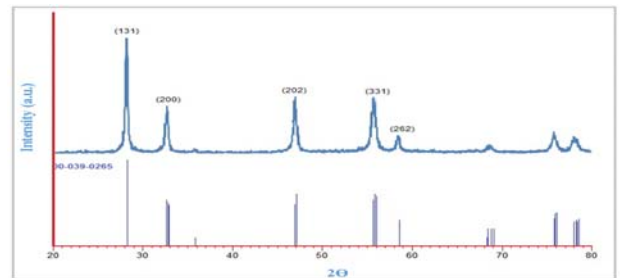
شکل (۴) نمودار جذب UV-vis میکروتسمه‌های Bi_2WO_6

شکل ۵ (ب) بهره تخریب فوتوکاتالیستی Bi_2WO_6 برای از بین بردن رودامین B را نشان می‌دهد. در این نمودار C_0 غلظت نمونه پس از قرار گرفتن به مدت ۱ ساعت در تاریکی، و C غلظت لحظه‌ای نمونه در زمان t است. در این نمودار کاهش غلظت نشان-

بخوبی تشکیل شده است و هیچ پیک اضافی ناشی از ناخالصی دیگر مشاهده نمی‌شود. اندازه ریز بلورکها با استفاده از فرمول شرر (رابطه (۱)) 41 nm تخمین زده شد.

$$D=0.9\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

در رابطه بالا λ طول موج اشعه‌ی ایکس استفاده شده، β پهنای در نصف بیشینه برحسب رادیان و θ زاویه پراش است.



شکل (۲) الگوی پراش پرتو ایکس میکروتسمه‌های ساخته شده (ب) ساختار کریستالی اورتورومبیک

شکل (۳-الف و ب) تصاویر SEM الیاف‌های الکتروریسی شده و پس از پخت در دمای 500°C در دو بزرگنمایی مختلف را نشان می‌دهد. در شکل ۳ (ب) بوضوح مشاهده می‌شود الیاف‌های الکتروریسی شده پس از پخت، شبیه تسمه هستند. قطر الیاف‌های الکتروریسی شده حدود $1 \mu\text{m}$ میکرومتر و ضخامت آنها تقریباً 200 nm نانومتر است.

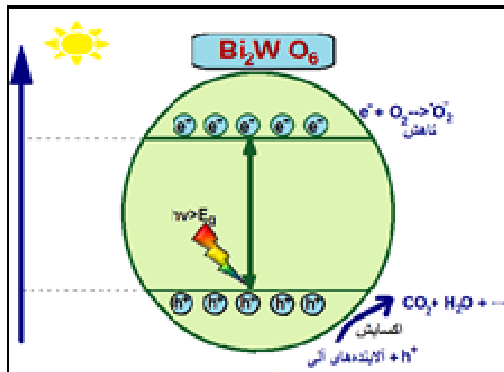
طیف جذب UV-vis مربوط به Bi_2WO_6 در شکل (۴) نشان داده شده است، که نشان دهنده بیشینه جذب در طول موج‌های قبل از 460 nm نانومتر است. در نیم‌رساناها انرژی باندگپ ارتباط نزدیکی با طول موج جذب دارد. انرژی باندگپ Bi_2WO_6 را می‌توان با معادله زیر تخمین زد:

$$E_g=1240/\lambda \quad (2)$$

در آن λ طول موج جذب است. بر اساس محاسبات انجام شده باندگپ Bi_2WO_6 حدود 2.8 eV بدست آمد.

شکل (۵) فعالیت فوتوکاتالیستی مربوط به تجزیه رودامین B توسط Bi_2WO_6 را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل اول مشخص است با افزایش زمان پرتودهی، قله جذب کاهش پیدا کرده است که نشان دهنده تجزیه رودامین B تحت پرتودهی نور مرئی است. شیفیتی که به سمت طول موج‌های کوچکتر در قله

دهنده این است که به مرور زمان غلظت رودامین B در آب کاهش پیدا می کند.



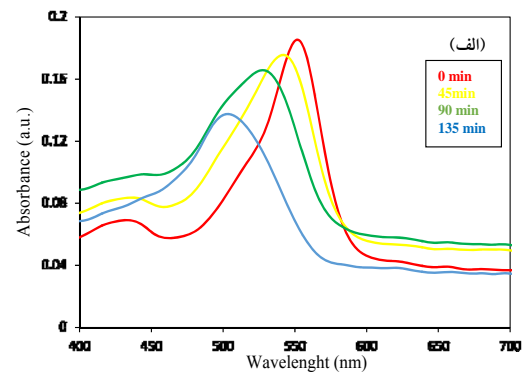
شکل (۶) شماتیک واکنش فوتوکاتالیستی انجام شده روی سطح نیمه رساناها

نتیجه گیری

در این مطالعه میکروتسمه های Bi_2WO_6 با روش الکتروسیسی که روشی آسان، ارزان و تکرارپذیر است ساخت شدند. نتایج آنالیزی XRD نشان می دهد ساختار کریستالی نمونه های ساخته شده بصورت اورتورومبیک است. سپس خواص این الیاف های تسمه مانند برای فرایند فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت.

مرجع ها

[1] A. Phuruangrat, P. Dumrongrojthanath, N. Ekthammathat, S. Thongtem and T. Thongtem, Journal of Nanomaterials, 59 (2014).
 [2] S. KUMAR and P. D. SAHARE, World Scientific, 1 (2013).
 [3] J. Yang, X. Wang, Y. Chen, J. Dai, and S. Sun, RSC Advances., 5 (2015).
 [4] M. Shang, W. Wang, J. Ren, S. Sun, L. Wang and L. Zhang, J. Mater. Chem., 19, 2009, 6213–6218.
 [5] G. Zhao, S. Liu, Q. Lu, F. Xu, H. Sun and J. Yu, J Sol-Gel Sci Technol 66 (2013) 406–412.
 [6] C. Angamma, S. Member, S. Jayaram, IEEE TRANSACTIONS ON INDUSTRY APPLICATIONS., 3 (2011).
 [7] Q. Lu, S. Liu, M. Ren, L. Song and G. Zhao, J. Sol-Gel Sci. Technol., 61 (2012) 169–174.
 [8] J. T. McCann, J. I. L. Chen, D. Li, Z. G. Ye and Y. Xia, Chem. Phys. Lett., 424 (2006) 162–166.
 [9] S. Zhang, X. Y. Cao and Y. M. Ma, J. Optoelectron. Adv. Mater. 13 (2011) 425–427.
 [10] G. Zhao, S. Liu, Q. Lu, F. Xu, H. Sun, Journal of Alloys and Compounds, 2013, 578, 12–16.
 [11] Z. Hou, H. Lian, M. Zhang, L. Wang, M. Lu, C. Zhang, J. Lin, J. Electrochem. Soc., 2009, 156, J209–J214.



شکل ۵: الف) تجزیه رنگ رودامین B با گذشت زمان تحت پرتوهای نور ب)

بهره تخریب فوتوکاتالیستی Bi_2WO_6

مکانیسم فعالیت فوتوکاتالیستی به صورت شماتیک در شکل ۶ نشان داده شده است. وقتی که Bi_2WO_6 به وسیله نوری با انرژی بیشتر از انرژی نوار ممنوعه پرتو دهی می شود، الکترون ها از نوار رسانش به نوار ظرفیت برانگیخته می شوند و حفره ها را در نوار ظرفیت باقی می گذارند. سپس تعدادی از الکترون ها و حفره های تولید شده به سطح منتقل شده و با انجام واکنش های اکسایش و کاهش موجب تشکیل رادیکال های هیدروکسیل و یون های سوپراکسید می شوند. این گونه ها خاصیت اکسیدکنندگی بسیار بالایی دارند و می توانند به صورت مستقیم با آلاینده های آلی موجود در آب که بسیار مضر هستند، واکنش داده و آنها را به مواد معدنی که برای سلامتی انسان ضرری ندارند تبدیل کنند؛ واکنش حفره های موجود در تراز ظرفیت Bi_2WO_6 با آلاینده های آلی موجود در آب نیز موجب حذف این آلاینده ها و تبدیل آنها به مواد معدنی می شود.