

## مطالعه فعالیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت BiSI/BiOI/CNT در تخریب رنگزای مالاثیت گرین

ثمین برگزیده<sup>۱</sup>، محبوبه تصویری<sup>۲\*</sup>

۱ دانشجوی دکترا، دانشکده علوم شیمی و نفت، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

۲ استادیار، گروه شیمی فیزیک، دانشکده علوم شیمی و نفت، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران



تاریخ دریافت:  
۹۹/۰۶/۲۴

تاریخ پذیرش:  
۱۴۰۰/۰۱/۱۶

در این پژوهش، برای اولین بار از یک روش ساده هیدروترمال برای سنتز BiSI/BiOI/CNT به منظور بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت BiSI/BiOI استفاده شد. به منظور مشخصه یابی نانوکامپوزیت تهیه شده از الگوی پراش اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)، طیف‌سنجی بازتابی (DRS)، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، جذب نیتروژن (BET) و طیف‌سنجی فوتولومینسانس (PL) استفاده شد. میزان کربن نانوتیوب نشانده شده روی نانو کامپوزیت تاثیر چشمگیری در فعالیت فوتوکاتالیستی BiSI/BiOI/CNT داشت. به همین دلیل در این مطالعه نمونه‌هایی با درصد‌های متفاوت کربن نانوتیوب ساخته شد که بهترین فعالیت فوتوکاتالیستی در تخریب مالاثیت گرین به عنوان آلاینده، مربوط به نمونه نانوکامپوزیت با مقدار ۲٪ وزنی کربن نانوتیوب بود. این فوتوکاتالیست نسبت به سایر نمونه‌های سنتز شده بهبود قابل ملاحظه‌ای نشان داد، به طوری که در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه ۹۳٪ مالاثیت گرین را با ثابت سرعت ۰/۰۱ بر دقیقه تخریب نمود. از این رو انتظار می‌رود تا نانولوله‌های کربن علاوه بر افزایش سطح ویژه لایه فوتوکاتالیستی و جذب بیشتر نور برخوردی، با قابلیت به دام انداختن الکترون‌ها و انتقال دادن سریع آن‌ها، از نرخ بازترکیب الکترون و حفره به وجود آمده در فوتوکاتالیست بکاهند که این امر در نهایت منجر به افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت BiSI/BiOI/CNT در تخریب ماده رنگزای مالاثیت گرین شده است.

فوتوکاتالیست، نانولوله‌های کربن، تخریب ماده رنگزا، مالاثیت گرین

واژگان کلیدی



# AMNC

## Investigation of photocatalytic efficiency of BiSI/BiOI/CNT composite for degradation of Malachite Green

S. Bargozideh<sup>1</sup>, M. Tasviri\*<sup>2</sup>

1. Ph.D. Student, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry and Petroleum Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran
2. Assistant Professor, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry and Petroleum Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

### Abstract

In this paper, a simple hydrothermal method is employed to synthesize BiSI/BiOI/CNT nanocomposite to improve the photocatalytic activity of BiSI/BiOI for the first time. The properties of the prepared samples were studied using X-ray diffraction analysis (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive spectrometry (EDS), UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), nitrogen adsorption-desorption isotherm (BET), and photoluminescence spectroscopy (PL). The loading amount of CNT had a significant influence on the photoactivity of the BiSI/BiOI/CNT composite. In this study, several BiSI/BiOI/CNT nanocomposite samples with various mass ratios of CNT were made-up for further investigation to scrutinize the influence of CNT content on the photocatalytic activity of the nanocomposite. Photocatalysis measurements revealed that 2% Wt of CNT possesses the highest photocatalytic activity in the visible light irradiation with 93.1% photodegradation of malachite green (MG) as a test dye in 240 min with the rate constant of 0.01 min<sup>-1</sup>. The enhanced photocatalytic performance can be due to the large surface area, excellent conductivity performance and high absorption ability in the visible light region. The synergistic effect of the factors mentioned above makes BiSI/BiOI/CNT nanocomposite a high-performance photocatalyst under visible light irradiation.

### Keywords

Photocatalyst, Carbon nanotubes, Wastewater treatment, malachite green

## ۱- مقدمه

در طول دهه‌های اخیر محدودیت منابع آبی و آلودگی آب یکی از معضلات و چالش‌های مهم توسعه اقتصادی و سلامت انسان شده است. یکی از علل اصلی بیماری‌ها و مرگ و میر در جهان آلودگی آب است. آب‌های سطحی و زیر زمینی هر دو در معرض آلاینده‌های مختلف قرار دارند. تاکنون گونه‌های بسیاری از موجودات آبی به ویژه در رودخانه‌ها در اثر آلودگی از بین رفته‌اند. کنترل تولید منابع آلوده‌کننده آب و تجدید نظر در سیاست‌های منابع آبی در همه سطوح از راهکارهای زیست محیطی و مقابله با بحران آب است [۱]. پژوهش‌هایی اصولی و کاربردی در زمینه تصفیه آلودگی‌ها در حال انجام است. یکی از جدیدترین روش‌ها استفاده از نیمه‌رساناهایی است که با نور خورشید و اشعه فرابنفش فعال شده و به آن فوتوکاتالیست می‌گویند [۲-۴]. استفاده از فوتوکاتالیست‌های فعال در نور خورشید، به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه، در حال تبدیل شدن به فناوری اصلی در خالص‌سازی منابع آب است. تصفیه آب‌های آلوده با استفاده از فوتوکاتالیست‌هایی بر پایه نیمه‌رساناهای اکسیدی به دلیل بهره‌وری بالا در تبدیل آلودگی‌های مضر آلی به محصولات غیر سمی توسط فرایند اکسیداسیون بسیار رایج است [۵-۸].

به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد بیسموت، ترکیبات بر پایه بیسموت همچنان به عنوان یکی از اصلی‌ترین مواد در حوزه نیمه‌رساناهای فعال با نور مورد استفاده است [۹-۱۱].

BiSI به عنوان یک ترکیب بیسموت‌دار غیر سمی و به دلیل ویژگی‌هایی مثل پتانسیل لبه‌های مناسب برای واکنش شکست آب، اندازه گاف انرژی مناسب، قیمت مناسب، روش‌های متعدد سنتز و در دسترس و فراوان بودن مورد توجه قرار گرفته است [۱۲].

همچنین BiOI از بین همه ترکیبات اکسی هالیدها، از گذشته تاکنون به دلیل ویژگی‌های خاصی مثل گاف انرژی مناسب، پایداری شیمیایی بالا، ساختار خاص و توانایی جذب بالا مورد توجه قرار گرفته است. در ساختار BiOI یک لایه از  $[Bi_2O_2]^{2+}$  بین دو صفحه از یون I قرار می‌گیرد [۱۳]. این ترکیب به دلیل این که پتانسیل لایه ظرفیت نسبتاً بالا و در نتیجه جذب بالایی در ناحیه مرئی دارد، بصورت گسترده در تصفیه آب‌های آلوده کاربرد دارد [۱۵ و ۱۶]. برخلاف مزایای ذکر شده، پتانسیل لایه هدایت این ترکیب تا حدودی پایین است و این امر باعث باز ترکیب الکترون و حفره تولید شده در فرآیند فوتوکاتالیستی می‌شود و بازده این ترکیب را پایین می‌آورد. از این رو، روش‌های مختلفی برای بهبود فعالیت نوری ذرات BiOI به کاربرده شده است. آرایش یا یون‌های فلزی و نافلزی در شبکه کریستالی BiOI و جفت شدن با نیمه هادی‌های دیگر از جمله مطالعاتی است که در این زمینه انجام گرفته است [۱۷-۱۹]. این خصوصیات موجب تبدیل آن‌ها به گزینه‌ی خوبی برای ترکیبات کامپوزیت می‌شود. گزارش‌ها نشان می‌دهد که ساخت مواد هیبریدی متشکل از نانولوله‌های کربنی منجر به بهبود خواص این نانوذرات و بعضاً بروز خواص جدید متمایز از عناصر

سازنده‌شان می‌شود.

نانولوله‌های کربنی (CNTs) به علت خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه توجه زیادی را جلب کرده‌اند. آن‌ها خواص مکانیکی و الکترونیکی بالقوه قوی و منحصربه‌فردی دارند که به ارتقا کامپوزیت‌ها کمک می‌کنند و باعث بروز خواص جدید و متمایز آن‌ها می‌شوند. بزرگ بودن سطح ویژه، ساختارهای توخالی و لایه‌ای، باعث کاربرد زیاد آن‌ها در زمینه آب و فاضلاب می‌باشد. در نانولوله‌های کربنی، اتم‌های کربن در ساختار استوانه‌ای آرایش یافته‌اند. یعنی یک لوله‌ی تو خالی که جنس دیواره‌اش از اتم‌های کربن است. آرایش اتم‌های کربن در دیواره‌ی این ساختار استوانه‌ای، دقیقاً مشابه آرایش کربن در صفحات گرافیت است. هنگامی که صفحات گرافیت در هم پیچیده می‌شوند، نانولوله‌های کربنی را تشکیل می‌دهند [۲۰-۲۲].

لذا در تحقیق حاضر تلاش شده است تا در گام نخست کامپوزیت BiSI/BiOI/CNT به عنوان یک فوتوکاتالیست جدید به روش هیدروترمال تهیه شود و در گام بعدی به منظور ارزیابی تأثیر حضور CNT، عملکرد فوتوکاتالیستی پودر کامپوزیت بدست آمده جهت تخریب ماده رنگزای مالا شیت گرین به عنوان نمونه‌ای از آلودگی‌های آلی اندازه‌گیری خواهد شد.

## ۲. بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده شامل: نیترات بیسموت ۵ آبه  $(Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O)$  (سیگما)، تیواوره (سیگما)، ید (سیگما)، اتانول (خالص، مرک)، نقره نیترات (مرک)، آسکوربیک اسید (AA، مرک)، آمونیوم اگزالات (AO، مرک) و ترشری بوتیل الکل (t-BA، مرک) می‌باشد. مالا شیت گرین (MG) که از مرکز تحقیقات رنگ ایران تهیه شد، نیز به عنوان نمونه‌ای از آلاینده‌های آلی استفاده شد.

## ۲-۲- سنتز BiOI

برای سنتز BiOI،  $4/85$  گرم بیسموت نیترات،  $0/76$  گرم تیواوره و  $2/53$  گرم ید را به یکدیگر اضافه کرده و سپس به همراه  $80$  میلی لیتر اتانول به اتوکلاو  $100$  میلی لیتری منتقل کرده و برای  $30$  ساعت درون آون در دمای  $160^\circ C$  قرار می‌دهیم. بعد از اتمام زمان مشخص، فرآورده چندین بار با اتانول و آب دیونیزه شسته شد و برای یک شب در دمای  $60^\circ C$  خشک می‌شود [۲۳].

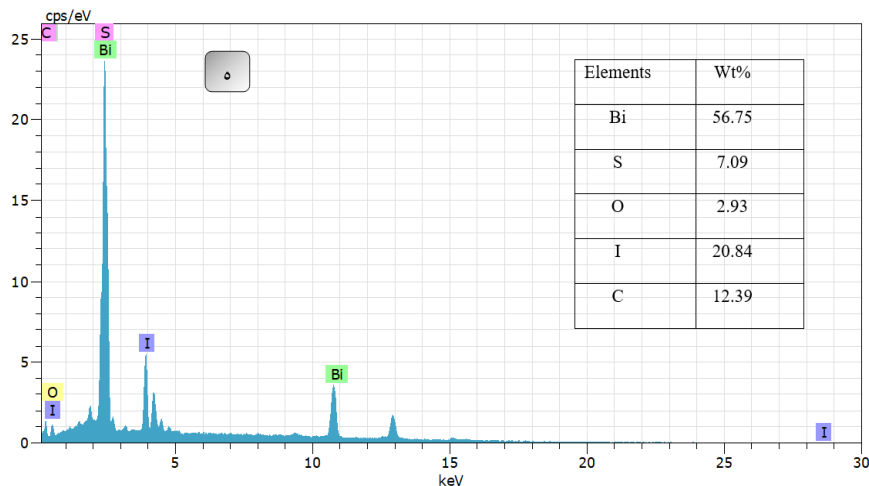
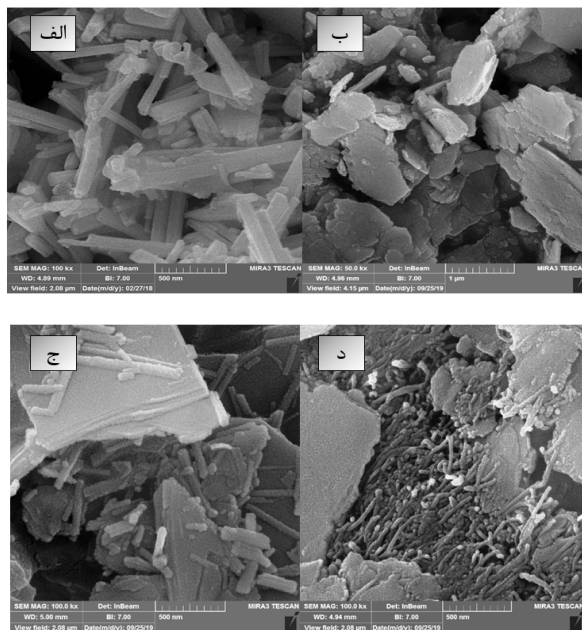
## ۲-۳- سنتز BiSI/BiOI

برای سنتز کامپوزیت،  $3/51$  گرم BiOI را درون  $50$  میلی لیتر اتانول خالص ریخته و  $15$  دقیقه سونیکه می‌کنیم و سپس  $0/38$  گرم تیواوره به محلول اضافه می‌کنیم. در ادامه محلول را به اتوکلاو  $100$  میلی لیتری منتقل کرده و برای  $30$  ساعت درون آون در دمای  $160^\circ C$  قرار می‌دهیم. بعد از اتمام زمان مشخص، فرآورده چندین بار با اتانول



الکترونی نشر میدانی (FESEM) و از دستگاه MIRA3-TESCAN استفاده شد. با استفاده از نتایج پراش اشعه ایکس (XRD) فاز کریستالی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. الگوهای XRD با استفاده از دستگاه مدل Philips X'pert بدست آمدند. برای اندازه‌گیری مشخصه‌های جذبی و محاسبه گاف انرژی فوتوکاتالیست‌ها، طیف‌های عبوری توسط دستگاه Avantes- TES2048 ثبت شد و زمان بازترکیب نمونه‌ها با طیف‌سنجی فوتولومینسانس (PL) مطالعه گردید. مقاومت سطحی نمونه‌ها و سرعت باز ترکیب الکترون و حفره با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و توسط دستگاه Origa-master5 ارزیابی شد. برای دنبال کردن فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها و تخریب آلاینده‌ها از طیف‌سنجی نور مرئی-فرابنفش استفاده شد.

## ۲-۶- تست فوتوکاتالیستی



شکل ۱: تصاویر SEM مربوط به نمونه‌ی الف (BiSI, ب) BiOI, ج) BiOI/CNT, د) BiOI/CNT, ه) نتایج مربوط به آزمون EDS برای BiSI/BiOI/CNT

و آب دیونیزه شسته می‌شود و برای یک شب در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  خشک می‌شود [۲۳].

## ۲-۴- سنتز BiSI/BiOI/CNT

در مرحله آخر برای سنتز نانوکامپوزیت به همراه نانولوله‌های کربنی، قبل از انتقال محلول به اتوکلاو مقدار کربن نانوتیوب محاسبه شده بر اساس درصد وزنی را به محلول اضافه کرده و سونیکه انجام می‌شود. سپس اتوکلاو برای ۳۰ ساعت درون آون در دمای  $160^{\circ}\text{C}$  قرار می‌گیرد. بعد از اتمام زمان مشخص، فرآورده چندین بار با اتانول و آب دیونیزه شسته می‌شود و برای یک شب در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  خشک می‌شود.

## ۲-۵- مشخصه‌یابی

برای بررسی مورفولوژی نمونه‌ها از تصویربرداری میکروسکوپ

دارد. شکل ۱ ج نیز توزیع گسترده نانوسیم‌های BiSI روی صفحات BiOI در سرتاسر نمونه را تأیید می‌کند. در نهایت با توجه به شکل ۱ د، در نانوکامپوزیت سنتز شده نانولوله‌های کربنی در سرتاسر نمونه رشد کردند که نشان می‌دهد ساختار نمونه پس از اضافه کردن نانو تیوب‌های کربن ناهموارتر شده است و این زبری موجب افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی می‌شود [۲۴-۲۶]. همچنین جهت آنالیز عنصری نانوکامپوزیت‌ها، از طیف نگار پاشندگی انرژی اشعه ایکس بهره گرفته شد. در شکل ۱ ه، طیف EDS کامپوزیت BiSI/BiOI/CNT نمایش داده شده است. براساس نتایج بدست آمده، حضور هر پنج عنصر بیسموت، سولفید، اکسیژن، ید و کربن در این فوتوکاتالیست تأیید می‌شود. همچنین در شکل ۲ تصاویر MAP تهیه شده از کامپوزیت BiSI/BiOI/CNT توزیع همگن عناصر مختلف در این نمونه را تأیید می‌کند.

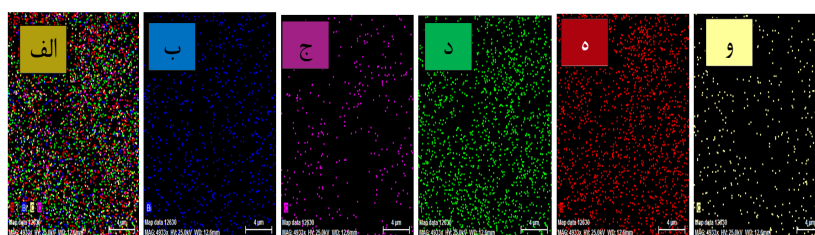
شکل ۳ الگوی پراش پرتو اشعه X مربوط به ترکیبات BiOI، BiSI، BiOI، BiSI/BiOI و BiSI/BiOI/CNT را نشان می‌دهد. الگوی پراش اشعه X نانو ذرات BiSI (JCPDS No.43-0652) و BiOI (JCPDS No.10-0445) نشان می‌دهد که فاز کریستالی نمونه‌ها به خوبی تشکیل شده و هیچ گونه ناخالصی وجود ندارد (شکل ۳ الف و ب) [۱۲ و ۱۳]. همانطور که از الگوی پراش کامپوزیت در شکل ۳ ج مشخص است، شدت پیک‌های مربوط به BiSI در مقایسه با پیک‌های BiOI در کامپوزیت کاهش یافته است که به دلیل ممانعت BiOI از رشد صفحات کریستالی BiSI می‌باشد. در الگوی پراش اشعه X نمونه BiSI/BiOI/CNT به دلیل درصد پایین کربن نشانده شده روی نانوکامپوزیت، هیچ پیکی مربوط به نانولوله‌های کربنی در الگوی پراش این نمونه مشاهده نشد. به دلیل اینکه گاف انرژی نانو ذرات سنتز شده می‌تواند بر روی

برای مطالعه فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده، فعالیت این نمونه‌ها در تخریب رنگ مورد بررسی قرار گرفته است. رنگ مالا شیت گرین (MG) برای این کار انتخاب شد. برای انجام این تست، ۱۰۰ میلی لیتر از محلول ۱۰ ppm از رنگ آماده و ۵۰ میلی گرم از نمونه‌ی سنتز شده به آن اضافه شده و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. به منظور برقراری تعادل فرایند جذب-واجذب، محلول آماده شده به مدت نیم ساعت در حال هم خوردن در تاریکی قرار گرفت. بعد از آن، نمونه تحت تابش با لامپ بخار جیوه ۲۵۰ W قرار گرفت و هر ۳۰ دقیقه ۵ ml از آن برداشته شد. میزان جذب هر نمونه بعد از سانتریفیوژ شدن، اندازه‌گیری شد. بعد از آن، میزان جذب هر یک از نمونه‌ها با طیف سنجی نور مرئی-فرابنفش دنبال شد. میزان تخریب هر نمونه‌ی فوتوکاتالیست سنتز شده با MG مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین مکانیسم تخریب آلاینده‌ها، تست تخریب فوتوکاتالیستی در حضور مقادیر اضافی گونه‌هایی به عنوان تله انجام گرفت. آسکوربیک اسید به عنوان تله‌ی  $O_2^{\cdot-}$ ، آمونیوم اگزالات به عنوان تله‌ی  $h^+$ ، نقره‌نیترات به عنوان تله‌ی  $e^-$  و ترشری بوتیل الکل به عنوان تله‌ی  $OH^{\cdot}$  استفاده شد.

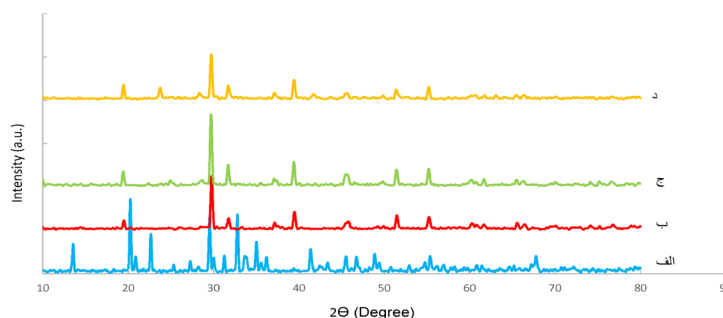
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تصاویر SEM

مورفولوژی نمونه‌های سنتز شده با تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱ ساختار نمونه‌های سنتز شده را به خوبی نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱ الف مشاهده می‌شود، BiSI سنتز شده ساختاری سیم مانند دارد. طول این ساختار ۵۰۰ نانومتر و قطر آن ۴۰ تا ۵۰ نانومتر می‌باشد. BiOI سنتز شده نیز در شکل ۱ ب ساختار لاملا مانند



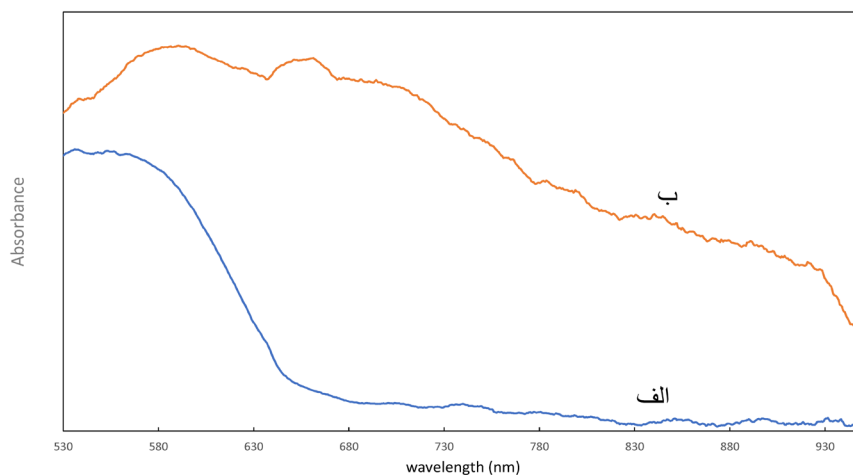
شکل ۲: تصاویر MAP از نمونه‌ی الف) BiOI، ب) بیسموت، ج) اکسیژن، د) ید، ه) سولفید و و) کربن



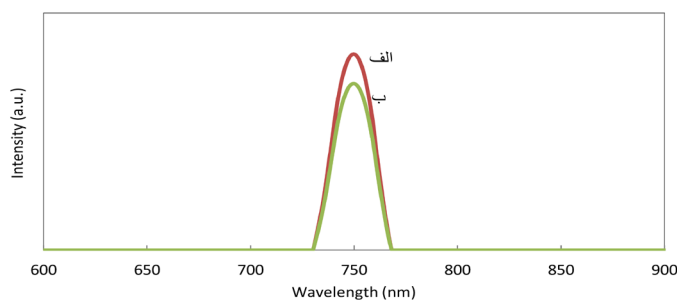
شکل ۳: الگوی پراش XRD مربوط به الف) BiSI، ب) BiOI، ج) BiOI/BiSI و د) BiOI/BiSI/CNT.

در فوتوکاتالیست‌های نیمه هادی، فعالیت فوتوکاتالیست به طول عمر الکترون-حفره‌های تهییج شده توسط نور مرتبط است. برای بررسی تغییرات زمان بازترکیب نمونه‌ها از طیف سنجی فوتولومینسانس استفاده شد. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش نانولوله‌های کربنی، شدت پیک کاهش یافته است که این موضوع منجر به افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود و مطابق نتایج بررسی تخریب رنگ‌ها می‌باشد. کاهش شدت پیک‌ها می‌تواند به دلیل بدام انداختن الکترون‌های نوار هدایت توسط اتم‌های کربن و کاهش نرخ بازترکیبی الکترون-حفره باشد [۹]. در پژوهش حاضر، به منظور بررسی سینتیک تخریب مالاشیت گرین و فرآیندهای سطح الکترون از تکنیک EIS استفاده شده است.

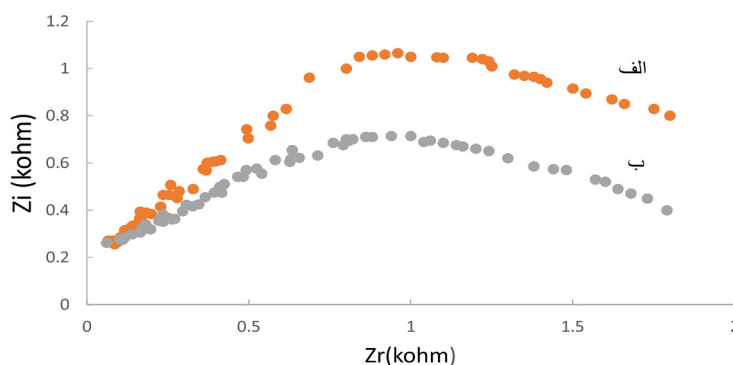
خواص الکتریکی نمونه‌های ساخته شده مؤثر باشد، لذا میزان گاف انرژی تمامی نمونه‌ها با استفاده از طیف سنجی بازتابی مورد ارزیابی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می‌گردد گاف انرژی نمونه‌های BiOI و BiSI/BiOI به ترتیب  $1/9$  و  $1/6$  الکترون ولت است. DRS مربوط به BiSI/BiOI نشان می‌دهد که BiSI/BiOI به تنهایی نیز در محدوده‌ی نور مرئی فعال است و اضافه شدن نانولوله‌های کربنی نیز فعالیت آن را در این ناحیه افزایش می‌دهد. طیف نور خورشید در طول موج‌هایی که BiSI/BiOI و BiSI/BiOI/CNT جذب دارند، پیک‌هایی دارد که بر این اساس می‌توان گفت BiSI/BiOI/CNT و BiSI/BiOI در نور خورشید نیز فعال هستند [۱۲]



شکل ۴: طیف جذب UV-vis (الف) BiOI و (ب) BiSI/BiOI



شکل ۵: طیف PL مربوط به نمونه‌های (الف) BiOI و (ب) BiSI/BiOI/CNT



شکل ۶: طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (الف) BiOI و (ب) BiSI/BiOI/CNT

کامپوزیت تهیه شده به علت تخلخل بالا، مساحت سطح خوب و اندازه حفرات مناسب، قابلیت کاربرد فوتوکاتالیستی با فعالیت بالا را دارا می‌باشد.

### ۳-۲- مطالعه تست فوتوکاتالیستی

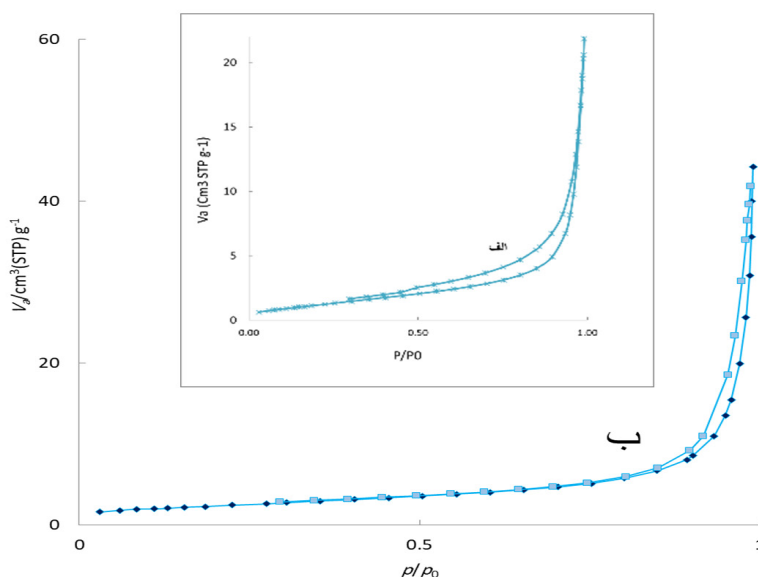
سینتیک تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها معمولاً از مدل سینتیکی لانگمویر-هینشلوود پیروی می‌کند. در غلظت‌های پایین این معادله به صورت شبه درجه‌ی یک در می‌آید (رابطه‌ی ۱).

$$-k \ln \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) = -k \quad (1)$$

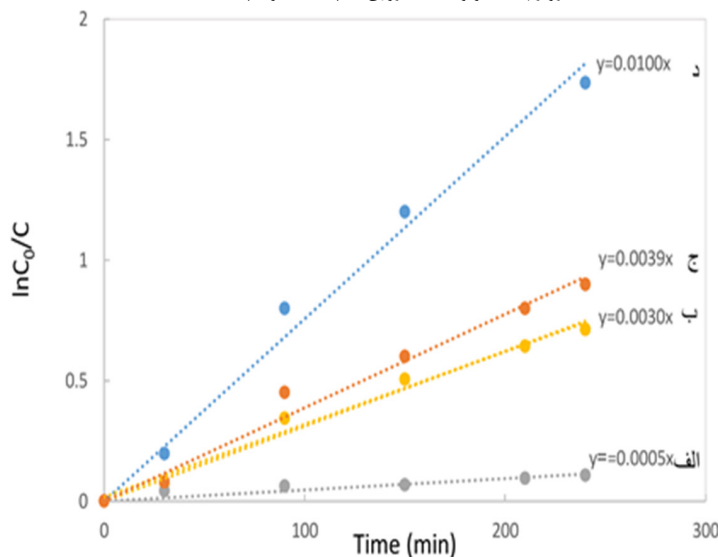
که در این رابطه  $C_0$  غلظت اولیه رنگ،  $C$  غلظت رنگ در زمان  $t$  و  $k$  ثابت سرعت ظاهری واکنش می‌باشد [۹].

منحنی‌های نایکوئست در سطح الکتروود کربن برای BiSI/BiOI/CNT و BiSI/BiOI در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. افزایش قطر نیم دایره‌ها در پتانسیل‌های بالاتر نشان دهنده افزایش مقاومت انتقال بار می‌باشد. همان طور که قابل مشاهده است، نانو کامپوزیت BiSI/BiOI/CNT دارای مقاومت کمتری نسبت به نانو کامپوزیت BiSI/BiOI می‌باشد [۱۰].

در شکل ۷ ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن نمونه‌های سنتز شده نشان داده شده است. با توجه به منحنی‌های جذب و واجذب، ایزوترم‌ها برای هردو ترکیب BiSI/BiOI/CNT و BiSI/BiOI از نوع III می‌باشد. این ایزوترم وجود میکرو حفره را تأیید می‌کند [۱۲]. مساحت سطح ویژه برای BiSI برابر  $2/95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  و برای BiSI/BiOI/CNT برابر  $8/47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  گزارش شده است. در مجموع



شکل ۷: ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن (الف) BiSI و (ب) BiSI/BiOI/CNT



شکل ۸: نمودار فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه (الف) BiSI، (ب) BiOI، (ج) BiSI/BiOI و (د) BiSI/BiOI/CNT با رنگ MG

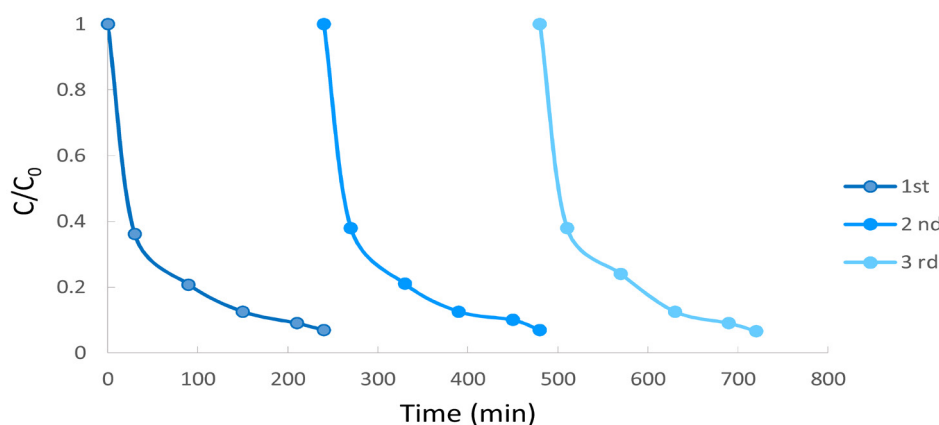


در اختیار سیستم قرار می‌دهد و از بازترکیب سریع جفت الکترون - حفره‌ی تهیج شده جلوگیری می‌کند. برای داشتن یک فوتوکاتالیست کاربردی، پایداری و قابلیت استفاده مجدد کاتالیست ضروری است. آزمایش تکرارپذیری فوتوکاتالیست برای نانوکامپوزیت انجام شد. همان طور که در شکل ۹ مشاهده می‌گردد، مقدار بازدهی فوتوکاتالیست بعد از هر سیکل نسبت به حالت اولیه ثابت باقی مانده است که نشان دهنده پایداری بسیار مناسب فوتوکاتالیست سنتز شده می‌باشد.

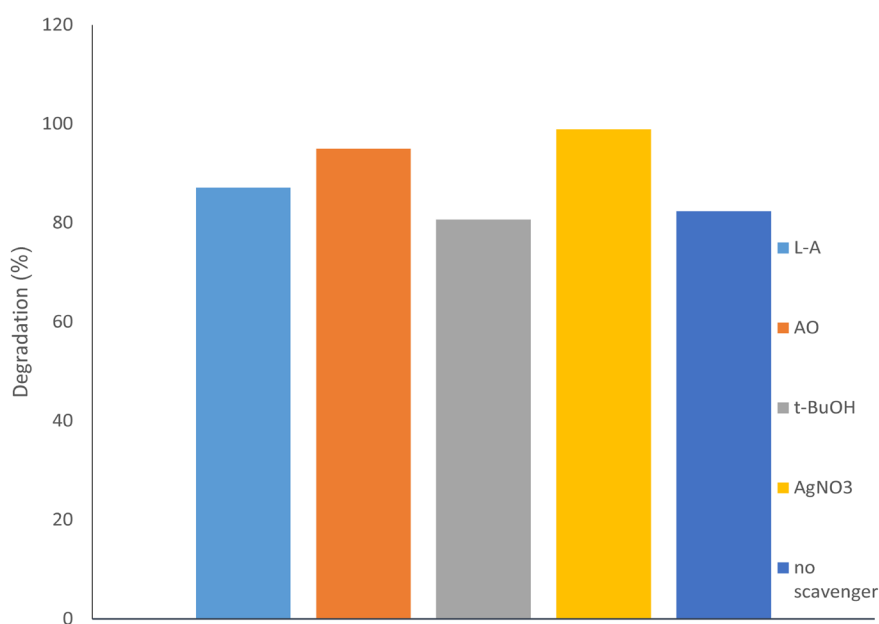
برای تعیین مکانیسم تخریب MG تست‌های فوتوکاتالیستی در حضور ترشری بوتیل الکل، آمونیوم اگزالات، آسکوربیک اسید و نقره‌نیترات به عنوان تله‌های حد واسطه، انجام شد که نتایج آن در شکل ۱۰ آمده است. بر اساس این نتایج، ترشری بوتیل الکل که تله‌ی OH<sup>\*</sup> می‌باشد، بیشترین اثر را بر فعالیت فوتوکاتالیستی

با توجه به رابطه ۱، شیب خطی که از رسم نمودار  $\ln(C_0/C)$  بر حسب زمان بدست می‌آید، ثابت سرعت واکنش تخریب را مشخص می‌کند. با توجه به شکل ۸ BiSI/BiOI/CNT ثابت سرعت بهتری نسبت به BiOI، BiSI و BiOI دارد. از روی شیب خط نمودارها در شکل ۸، ثابت سرعت تخریب رنگ MG برای BiSI/BiOI/CNT برابر ۰/۰۱ بر دقیقه است، در حالی که برای BiOI، BiSI و BiOI به ترتیب برابر با ۰/۰۰۰۵، ۰/۰۰۳۰ و ۰/۰۰۳۹ بر دقیقه می‌باشد.

نتایج تست‌های تخریب فوتوکاتالیستی به خوبی با نتایج دیگر تست‌ها سازگاری دارد و BiSI/BiOI/CNT فوتوکاتالیست مناسب‌تری نسبت به BiOI/BiSI است. اضافه شدن نانوتیوب‌های کربنی علاوه بر فعال‌تر کردن این فوتوکاتالیست در محدوده‌ی نور مرئی، الکترون‌های بیشتری را برای انجام واکنش‌های شیمیایی



شکل ۹: تأثیر تعداد سیکل اعمالی بر روی بازدهی فوتوکاتالیستی نمونه



شکل ۱۰: درصد تخریب MG با BiSI/BiOI/CNT در حضور ترشری بوتیل الکل، آمونیوم اگزالات، آسکوربیک اسید، نقره‌نیترات و بدون حضور تله



## ۵- مراجع

- [1] H. Anwer, A. Mahmood, J. Lee, K.-H. Kim, J.-W. Park, A.C. Yip, Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: opportunities and challenges, *Nano Research*, 12 (2019) 955-972.
- [2] M. Tasviri, S. Bargozideh, Fabricating nano-sized BiVO<sub>4</sub>/InVO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts for efficient degradation of Acid Blue 92 azo dye, *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 43 (2018) 112-120.
- [3] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, *Chemical reviews*, 110 (2010) 6503-6570.
- [4] M.A. Zarepour, M. Tasviri, Facile fabrication of Ag decorated TiO<sub>2</sub> nanorices: Highly efficient visible-light-responsive photocatalyst in degradation of contaminants, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 371 (2019) 166-172.
- [5] Z.H. Jaffari, S.-M. Lam, J.-C. Sin, H. Zeng, A.R. Mohamed, Magnetically recoverable Pd-loaded Bi-FeO<sub>3</sub> microcomposite with enhanced visible light photocatalytic performance for pollutant, bacterial and fungal elimination, *Separation and Purification Technology*, 236 (2020) 116195.
- [6] R. Ji, C. Ma, W. Ma, Y. Liu, Z. Zhu, Y. Yan, Z-scheme MoS<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunctions: enhanced photocatalytic degradation performance and mechanistic insight, *New Journal of Chemistry*, 43 (2019) 11876-11886.
- [7] S. Megala, S. Prabhu, S. Harish, M. Navaneethan, S. Sohila, R. Ramesh, Enhanced photocatalytic dye degradation activity of carbonate intercalated layered Zn, ZnNi and ZnCu hydroxides, *Applied Surface Science*, 481 (2019) 385-393.
- [8] I.N. Reddy, C.V. Reddy, J. Shim, B. Akkinpally, M. Cho, K. Yoo, D. Kim, Excellent visible-light driven photocatalyst of (Al, Ni) co-doped ZnO structures for organic dye degradation, *Catalysis Today*, 340 (2020) 277-285.
- [9] S. Bargozideh, M. Tasviri, M. Kianifar, Construction of novel magnetic BiFeO<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> composite for enhanced visible-light photocatalytic performance towards purification of dye pollutants, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, (2020) 1-15.

کامپوزیت گذاشته است. این امر نشان می‌دهد که اصلی‌ترین مسیر برای تخریب MG تولید OH<sup>-</sup> و حمله‌ی آن به آلایندگی می‌باشد. بعد از ترشری بوتیل الکل، آمونیوم اگزالات به عنوان تله‌ای برای h<sup>+</sup>، آسکوربیک اسید به عنوان تله‌ی O<sub>2</sub><sup>-</sup> و نقره نیترات به عنوان تله‌ی e<sup>-</sup> با افزایش بازدهی آزمایش نشان دادند که این گونه‌ها نیز در تخریب این رنگ اثر زیادی داشته‌اند. برای توجیه این پدیده می‌توان گفت که روی سطح آمونیوم اگزالات گروه هیدروکسیل با حفره ترکیب می‌شود و در نتیجه هیدروکسیل رادیکالی بیشتری تولید می‌شود. در این بین با حضور اکسیژن و فوتون پر انرژی، الکترون انباشته شده روی سطح تله انداز به نوار هدایت منتقل می‌شود و باعث تولید یون سوپر رادیکال اکسیژن می‌شود که این یون سوپر رادیکال اکسیژن به صورت مستقیم رنگ را اکسید می‌کند و باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود. بنابراین نور با طول موج مناسب باعث تهییج الکترون‌های نوار ظرفیت می‌شود و با انتقال این الکترون‌ها به نوار هدایت، حفره‌ها در نوار ظرفیت تشکیل می‌گردند. نانولوله‌های کربن علاوه بر به تله انداختن الکترون‌های تهییج شده باعث افزایش زمان بازترکیبی می‌گردند. این دو اثر به افزایش بازده فوتوکاتالیستی کامپوزیت کمک بسزایی می‌کند.

## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت BiSI/BiOI/CNT برای اولین بار با روش هیدروترمال سنتز شد. خواص فوتوکاتالیستی نمونه سنتز شده از طریق رنگبری رنگینه مالا شیت گرین در محدوده مرئی مورد بررسی قرار گرفت. افزایش نانولوله‌های کربنی به کامپوزیت BiSI/BiOI باعث افزایش مساحت سطح و سایت‌های فعال در دسترس برای انجام واکنش‌های شیمیایی شد. نتایج نشان داد افزودن نانولوله‌های کربنی به کامپوزیت خالص باعث بهبود خواص رنگبری می‌شود بطوری که در ۲۱۰ دقیقه ۹۳/۱٪ از رنگ مالا شیت گرین تخریب شد.

- [10] S. Bargozideh, M. Tasviri, S. Shekarabi, H. Daneshgar, Magnetic BiFeO<sub>3</sub> decorated UiO-66 as ap-n heterojunction photocatalyst for simultaneous degradation of a binary mixture of anionic and cationic dyes, *New Journal of Chemistry*, 44 (2020) 13083-13092.
- [11] T. Chankhanittha, V. Somaudon, J. Watcharakitti, V. Piyavarakorn, S. Nanan, Performance of solvothermally grown Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> photocatalyst toward degradation of organic azo dyes and fluoroquinolone antibiotics, *Materials Letters*, 258 (2020) 126764.
- [12] S. Bargozideh, M. Tasviri, Construction of a novel BiSI/MoS<sub>2</sub> nanocomposite with enhanced visible-light driven photocatalytic performance, *New Journal of Chemistry*, 42 (2018) 18236-18241.
- [13] X. Sun, J. Lu, J. Wu, D. Guan, Q. Liu, N. Yan, Enhancing photocatalytic activity on gas-phase heavy metal oxidation with self-assembled BiOI/BiOCl microflowers, *Journal of colloid and interface science*, 546 (2019) 32-42.
- [14] M. Arumugam, M.Y. Choi, Recent progress on bismuth oxyiodide (BiOI) photocatalyst for environmental remediation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 81 (2020) 237-268.
- [15] X. Sun, J. Lu, J. Wu, D. Guan, Q. Liu, N. Yan, Enhancing photocatalytic activity on gas-phase heavy metal oxidation with self-assembled BiOI/BiOCl microflowers, *Journal of colloid and interface science*, 546 (2019) 32-42.
- [16] R. He, K. Cheng, Z. Wei, S. Zhang, D. Xu, Room-temperature in situ fabrication and enhanced photocatalytic activity of direct Z-scheme BiOI/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst, *Applied Surface Science*, 465 (2019) 964-972.
- [17] M. Li, G. Zhang, C. Feng, H. Wu, H. Mei, Highly sensitive detection of chromium (VI) by photoelectrochemical sensor under visible light based on Bi SPR-promoted BiPO<sub>4</sub>/BiOI heterojunction, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 305 (2020) 127449.
- [18] A. Najafidoust, M. Haghghi, E.A. Asl, H. Bananifard, Sono-solvothermal design of nanostructured flowerlike BiOI photocatalyst over silica-aerogel with enhanced solar-light-driven property for degradation of organic dyes, *Separation and Purification Technology*, 221 (2019) 101-113.
- [19] Z. Liu, Q. Wang, D. Cao, Y. Wang, R. Jin, S. Gao, Vertical grown BiOI nanosheets on TiO<sub>2</sub> NTs/Ti meshes toward enhanced photocatalytic performances, *Journal of Alloys and Compounds*, 820 (2020) 153109.
- [20] N. Sharma, Z. Pap, S. Garg, K. Hernádi, Hydrothermal synthesis of BiOBr and BiOBr/CNT composites, their photocatalytic activity and the importance of early Bi<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O formation, *Applied Surface Science*, 495 (2019) 143536.
- [21] M. Tahir, B. Tahir, M. Nawawi, M. Hussain, A. Muhammad, Cu-NPs embedded 1D/2D CNTs/pCN heterojunction composite towards enhanced and continuous photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to fuels, *Applied Surface Science*, 485 (2019) 450-461.
- [22] S.A. Karim, A. Mohamed, M. Abdel-Mottaleb, T. Osman, A. Khattab, Visible light photocatalytic activity of PAN-CNTs/ZnO-NH<sub>2</sub> electrospun nanofibers, *Journal of Alloys and Compounds*, 772 (2019) 650-655.
- [23] W.J. Fa, P.J. Li, Y.G. Zhang, L.L. Guo, J.F. Guo, F.L. Yang, The competitive growth of BiOI and BiSI in the solvothermal process, in: *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publ, 2011, pp. 1919-1922.
- [24] G. Sun, S. Mao, D. Ma, Y. Zou, Y. Lv, Z. Li, C. He, Y. Cheng, J.-W. Shi, One-step vulcanization of Cd(OH)Cl nanorods to synthesize CdS/ZnS/PdS nanotubes for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (2019) 15278-15287.
- [25] X. Li, H. Lin, X. Chen, H. Niu, J. Liu, T. Zhang, F. Qu, Dendritic α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with improved visible light photocatalytic activity, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (2016) 9176-9185.
- [26] B. Weng, F. Xu, J. Xu, Hierarchical structures constructed by BiOX (X = Cl, I) nanosheets on CNTs/carbon composite fibers for improved photocatalytic degradation of methyl orange, *Journal of Nanoparticle Research*, 16 (2014) 2766.