



اثر غلظت کاتالیست بر تخریب رنگ متیلن بلو با استفاده از نانوذرات فسفید نیکل

احسان فرهی | نفیسه معماریان*

گروه فیزیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان

چکیده: در این پژوهش، نانوساختار فسفید نیکل به روش آب گرمایی با استفاده از پیش ماده‌های کلرید نیکل و فسفر قرمز ساخته شد. نمونه سنتز شده با استفاده از آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و جذب در ناحیه مرئی- فرابنفش شناسایی شد. نتایج نشان داد که نمونه دارای ساختار بلوری دو فازی $Ni_2P/Ni_{12}P_5$ است و دارای ریخت‌شناسی نانوذرات کروی است. سپس، اثر غلظت‌های متفاوت کاتالیست (20 ppm، 100 ppm، 200 ppm و 1000 ppm) بر مقدار تخریب آلاینده متیلن بلو، تحت تابش نور فرابنفش و بدون افزودن هیچگونه ماده دیگری، بررسی شد. مشخص شد کاتالیست با غلظت 100 ppm دارای بیشترین مقدار تخریب است. با افزایش بیشتر غلظت کاتالیست در محلول، به دلیل کدر شدن تعلیق و تجمع نانوذرات در غلظت‌های بالا، مقدار تخریب کاهش می‌یابد.

واژگان کلیدی: فسفید نیکل، آب گرمایی، خاصیت فوتوکاتالیستی، ترکیب دو فازی.

*n.memarian@semnan.ac.ir

یون‌های معدنی که صدمه کمتری به محیط زیست می‌رسانند تبدیل می‌شوند [۳، ۴].

۱- مقدمه

فسفیدهای فلزات واسطه (TMPs) دسته‌ای از نانوذرات می‌باشند که بدلیل قیمت پایین، فراوانی، ساختارهای بلوری منحصر به فرد، ویژگی شیمیایی ترکیبات درون شبکه‌ای فلز واسطه و ویژگی کاتالیستی بهتری که نسبت به فلزات نجیب دارند، به‌عنوان نسل بعدی از کاتالیست‌ها در نظر گرفته می‌شوند [۵]. نیم‌رسانای فسفید نیکل یکی از پرکاربردترین ترکیبات فسفید فلزات واسطه است که در سلول‌های خورشیدی فتوالکترو- شیمیایی، الکتروود شمارنده، ابرخازن‌ها، تخریب فتوکاتالیستی واکنش‌های سولفورزدایی هیدروژنی (HDS)، واکنش‌های نیتروژن زدایی هیدروژنی (HDN)، و بخصوص در واکنش‌های آزادسازی هیدروژن (HER) از آن استفاده می‌شود. فسفید نیکل یک نیم‌رسانای نوع n، با گاف نواری در حدود 1 eV است. دو فاز مهم و کاربردی فسفید نیکل شامل Ni_2P و $Ni_{12}P_5$ است که به

امروزه کمبود منابع آبی و آلودگی آب از اساسی‌ترین مشکلات جامعه بشری به حساب می‌آید. رشد جمعیت، افزایش تقاضا و ثابت بودن منابع اولیه آبی موجب نیازمندی بیشتر جوامع به آب سالم می‌گردد. همچنین با افزایش تولیدات صنعتی، پاک‌سازی آب و حذف آلودگی‌های موجود در پساب‌ها بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. با پیشرفت بشر در زمینه علوم نانو و فناوری فتوکاتالیست می‌توان بخشی از کمبود منابع آبی را به این صورت جبران نمود [۱، ۲]. پساب صنایع متفاوت مانند رنگرزی، نساجی و داروسازی حاوی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات رنگی هستند که باعث بروز مشکلات زیستی شده و سلامت انسان را به خطر می‌اندازد. از جمله این ترکیبات رنگی متیلن بلو است. یکی از راه‌های حذف این آلودگی‌ها، فرایند تخریب فتوکاتالیستی است.

با استفاده از فرایند فتوکاتالیستی در نانو مواد نیم‌رسانا، آلاینده‌های آلی به فرآورده‌های ساده و بی‌خطر مانند CO_2 ، H_2O و

ترتیب دارای ساختارهای شش وجهی هگزاگونال و چهاروجهی است [۵-۱۱].

با توجه به ویژگی‌های ذکر شده، ترکیب Ni_2P قابلیت استفاده به عنوان فوتوکاتالیست برای تخریب آلاینده‌های آلی از جمله متیلن بلو را دارد. در یک پژوهش یان و همکارانش اثر دو فاز فسفید نیکل (Ni_2P و $Ni_{12}P_5$) که با استفاده از پیش‌ماده‌های فسفر قرمز، مونوآمونیم فسفات و نترات نیکل تهیه شده بود را بررسی کردند. نتایج نشان داد که فاز Ni_2P از قدرت تخریب بیشتری برای آلاینده متیلن بلو برخوردار است [۱۲]. همچنین، به تازگی در پژوهش دیگری تاثیر نسبت نیکل به فسفر در پیش‌ماده به کار رفته برای سنتز نانوذرات فسفید نیکل و اثر آن بر ویژگی ساختاری و فاز حاصل و همچنین عملکرد فتوکاتالیستی ترکیب بدست آمده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این پژوهش نشان داد که با انتخاب فاز درست می‌توان به تخریب کامل آلاینده متیلن بلو دست پیدا کرد [۱۳].

تاکنون نانوساختارهای فسفید نیکل به روش‌های متفاوتی تولید شده‌اند که هر کدام دارای مزیت‌ها و معایبی است. در حال حاضر اصلی‌ترین روش‌های ساخت به عنوان کاتالیست عبارتند از: ترکیب مستقیم نیکل فلزی و فسفر قرمز تحت دمای بالا و اتمسفر هوا (گاز محافظ) [۱۴]، واکنش در فاز جامد بین نیکل هالوژن‌ها و فسفر، واکنش نمک نیکل و فسفین [۱۵]، تجزیه ترکیبات آلی نیکل [۱۶]، برق‌کافت مذاب نمک نیکل، کاهش فسفات حاوی نمک نیکل و... [۱۷-۱۹]. بیشتر این روش‌ها نیاز به دما و فشار بالا دارد و یا مواد اولیه واکنش بسیار گران یا خطرناک است. در این میان، روش سنتز هیدروترمال با استفاده از فسفر قرمز به عنوان یک منبع غیرسمی فسفر بدلیل شرایط آماده سازی راحت، عدم آلودگی زیست محیطی و با قابلیت کنترل اندازه و مورفولوژی مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است [۱۲، ۲۰].

در این پژوهش، نانوساختارهای فسفید نیکل از روش هیدروترمال با موفقیت ساخته شد که در ادامه به طور تفصیلی به توضیح این روش می‌پردازیم. در ادامه ویژگی فوتوکاتالیستی نانوساختار ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت و اثر مقدار افزودن کاتالیست بر تخریب و رنگبری متیلن بلو بررسی شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

همه مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند که عبارتند از: کلرید نیکل ۶ آبه ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) با خلوص ۹۸٪، فسفر قرمز (P_4) با خلوص ۹۹٪/۹۹، پتاسیم هیدروکسید (KOH) با خلوص ۸۵٪، تمامی پیش‌ماده‌های مورد استفاده از شرکت مرک Merck خریداری شده‌اند.

۲-۲- ساخت نانوذرات

به منظور ساخت نانو ذرات فسفید نیکل با روش آب‌گرمایی، ابتدا پیش‌ماده های کلرید نیکل و فسفر قرمز با نسبت مولی $P/Ni=25$ و مقدار پیش ماده نیکل ۰/۰۵ مولار (۰/۰۵ M) در ۶۰ ml آب یونزدایی شده حل شد. بشر حاوی محلول را در دمای اتاق بر هم‌زن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه قرار می‌دهیم و همزمان که مخلوط در حال هم خوردن است به مقدار کافی از محلول ۱۰ مولار KOH ساخته شده بصورت قطره قطره به ترکیب افزوده تا pH محلول نهایی ۱۳ شود. در نهایت محلول را درون درون اتوکلاو ریخته و درب آن را به خوبی مهر و موم کرده و داخل آوون در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۶ ساعت قرار می‌دهیم. پس از اتمام زمان و خنک شدن ظرف اتوکلاو، درب آن را باز می‌کنیم. رسوب سیاه رنگی مشاهده می‌شود و pH محلول در این مرحله تقریباً به ۱ می‌رسد که نشان از واکنش فرآورده‌ها دارد. رسوبات حاصل را بر یک کاغذ صافی می‌ریزیم و پس از چندین بار شستشو با آب دو بار یونیزه pH آن تقریباً به عدد ۶ می‌رسد. برای خشک کردن رسوبات، آن را به مدت ۷ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد قرار می‌دهیم.

۲-۳- روش انجام آزمایش‌های فتوکاتالیستی

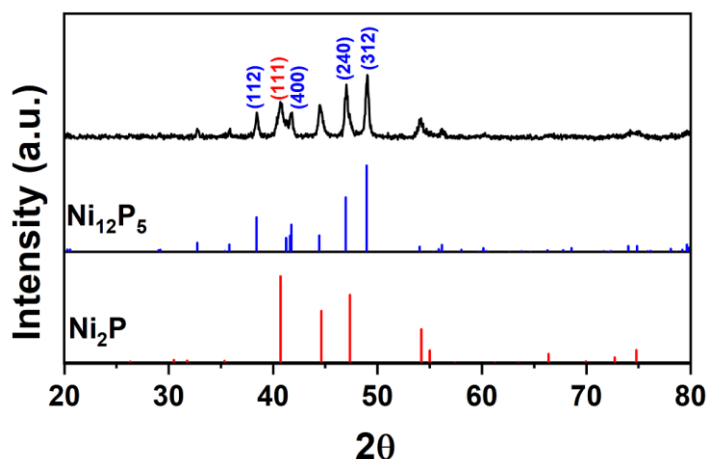
در این پژوهش، تخریب فتوکاتالیستی محلول آبی حاوی آلاینده متیلن بلو (۱۰ ppm) تحت تابش لامپ جیوه (۵۰ وات، طول موج ۴۰۰ nm) انجام شد. در این مرحله ابتدا، محلول ۱۰ ppm متیلن بلو با حجم ۵۰ میلی لیتر تهیه شد. سپس، به منظور بررسی اثر

گروه فضایی P-62m مشاهده می شود. فاز غالب فسفید نیکل در این نمونه، فاز $Ni_{12}P_5$ است.

برای مطالعه بیشتر بر ویژگی ساختاری و آنالیز کمی الگوهای XRD در این قسمت به کمک نرم افزار Maud و بررسی ریتولد به بررسی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها می‌پردازیم. با یک تابع تحلیلی pseudo-Voigt (pV) شکل و شدت بازتاب قله‌ها به دست آمد. همچنین، برای حذف شدت پس زمینه از تابع چند جمله‌ای درجه ۴ استفاده شد. درصد نسبت فازها ($Ni_2P/Ni_{12}P_5$) بعد از انجام عملیات برازش محاسبه شد [۲۲]. پارامترهای بهترین انطباق (GOF) و تفاوت بین داده‌های تجربی و مقادیر محاسبه شده از معادله زیر به دست می‌آید [۲۳]:

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (1)$$

در رابطه بالا، R_{wp} خطای مانده وزنی و R_{exp} خطای مورد انتظار است. مقدار (GOF) برای نمونه ۱/۰۰۷ بدست آمد که نشان دهنده انطباق خوب نمونه تهیه شده است. شکل ۲ برازش ریتولد با استفاده از نرم افزار Maud را نشان می‌دهد. مکان قله‌های فاز $Ni_{12}P_5$ و Ni_2P در پایین الگوهای XRD آمده است. همچنین اختلاف بین شدت مشاهده شده و محاسبه شده (I_o-I_c) در پایین نمودار آمده است. نتایج مهم حاصل از برازش ریتولد در جدول ۱ آورده شده است. افزون بر این، میانگین اندازه بلورک‌ها با توجه به پهن شدگی بلندترین قله مربوط به هر فاز، یعنی (۱ ۱ ۱) برای فاز Ni_2P و (۳ ۱ ۲) برای فاز $Ni_{12}P_5$ محاسبه شده است.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نانو ذرات فسفید نیکل

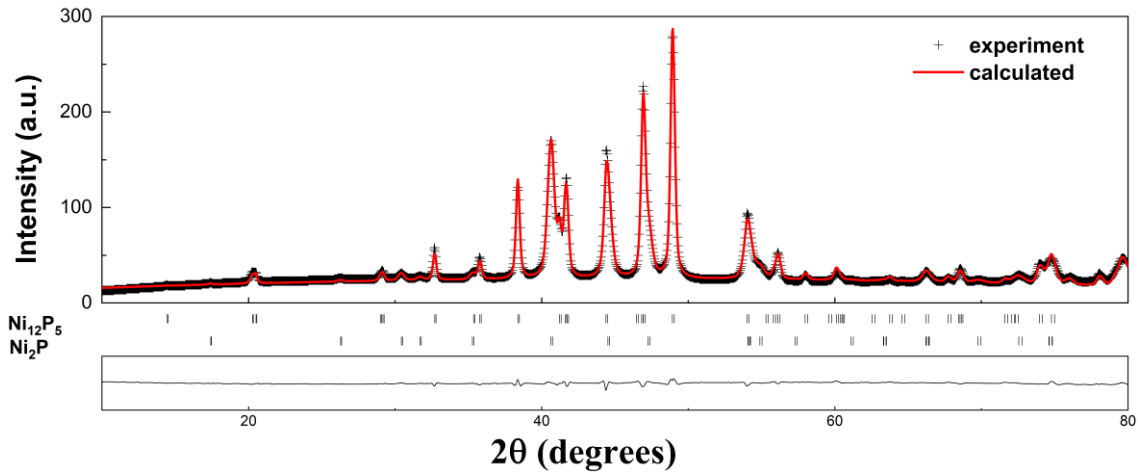
غلظت کاتالیست بر مقدار تخریب آلاینده مقادیر مشخصی از کاتالیست با غلظت‌های متفاوت ۲۰۰ppm، ۱۰۰۰ppm، ۲۰۰۰ppm و ۱۰۰۰۰ppm را به محلول می‌افزاییم و به منظور انحلال کامل کاتالیست به مدت ۵ دقیقه مخلوط حاصل را در تاریکی التراسونیک کرده و پس از آن ۲۵ دقیقه دیگر با یک همزن مغناطیسی در تاریکی به هم می‌زنیم. بعد از این مدت زمان مخلوط برای گرفتن نخستین تست UV و بدست آوردن قله جذب اولیه (A_0) آماده است. سپس، محلول مورد نظر را تحت تابش لامپ جیوه قرار می‌دهیم و در بازه‌های زمانی تست جذب اپتیکی را انجام می‌دهیم.

۴-۲- روش‌های شناسایی

تجزیه و بررسی ساختاری نمونه به کمک دستگاه پراش پرتو ایکس Bruker D8 (XRD) و طیف پراش تک فام لامپ با منبع مس (طول موج) انجام شد. برای مطالعه بیشتر بر ویژگی ساختاری و آنالیز کمی الگوهای XRD از نرم‌افزار Maud و تحلیل ریتولد استفاده شد [۲۱]. به منظور مطالعه ریخت‌شناسی سطحی نانوذرات، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل MIRA3TESCAN-XMU استفاده شده است. برای تعیین خصوصیات فوتوکاتالیستی و غلظت رنگ موجود در محلول، از دستگاه طیف‌سنجی فرابنفش مرئی Perkin elmer lambda 25 استفاده شده است.

۳- نتایج و بحث

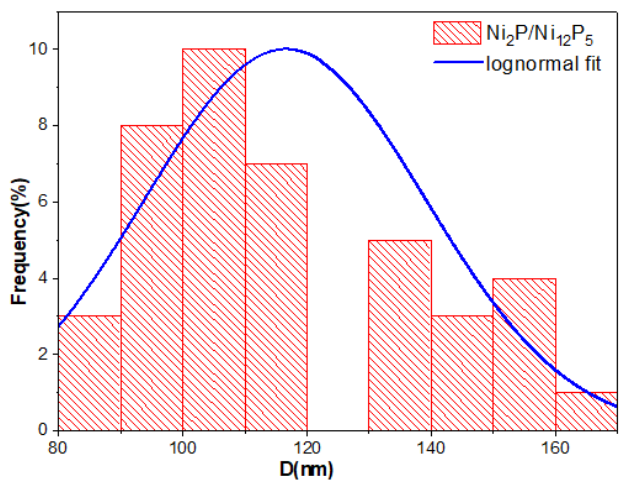
به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری و یافتن ساختار بلوری نمونه آنالیز XRD گرفته شد. شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌ی ساخته شده را نشان می‌دهد. الگوی بدست آمده با نرم افزار اکسپرت با الگوهای استاندارد جهانی مقایسه و مشخص شد که نمونه‌ی تهیه شده دارای ترکیب دو فازی $Ni_{12}P_5$ و Ni_2P است. فاز مربوط به $Ni_{12}P_5$ این نمونه با کارت استاندارد ۱۳۸۱-۰۷۴-۰۱ که دارای ساختار چهاروجهی و گروه فضایی I4/m است، تطابق خوبی دارد. فاز مربوط به Ni_2P ، مطابق با کارت استاندارد ۱۳۸۵-۰۷۴-۰۱ و ساختار شش‌وجهی و



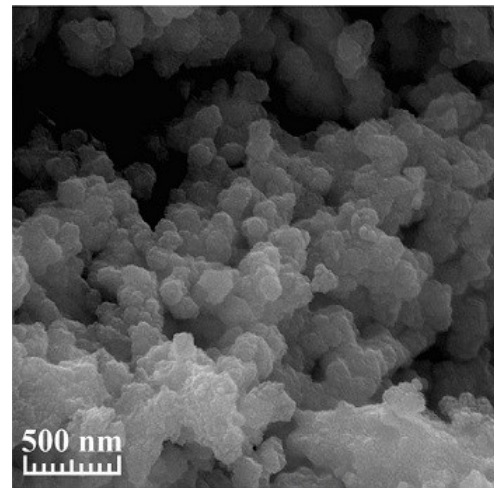
شکل ۲: برازش ریتولد نانو ذرات فسفید نیکل

جدول ۱ پارامترهای ساختاری نمونه تهیه شده با استفاده از نرم افزار Maud

GOF	R_{wp} (%)	میکرو کرنش $\times 10^{-3}$	اندازه بلورک Ni_2P (nm)	اندازه بلورک $Ni_{12}P_5$ (nm)	درصد وزنی (%) $Ni_2P/Ni_{12}P_5$
۱/۰۰۷	۱۷/۲۰	۰/۸۹۸ ($ni_{12}p_5$) ۴/۶۷ (ni_2p)	۵۹/۰	۵۸/۳	(۴۱,۳)/(۵۸,۷)



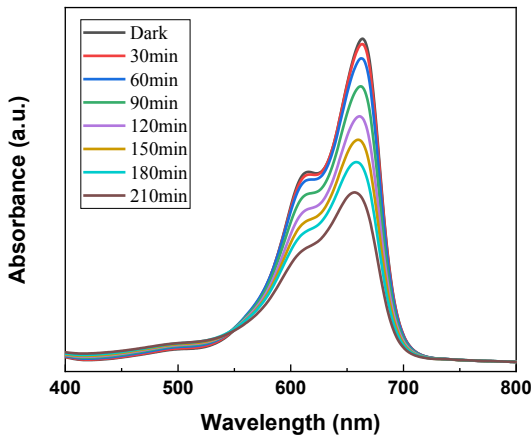
شکل ۳(ب): نمودار توزیع اندازه ذرات فسفید نیکل



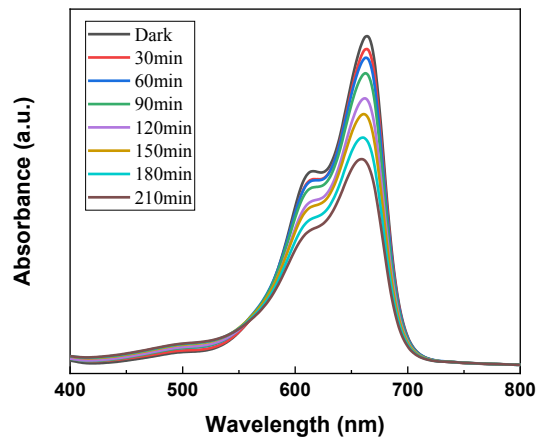
شکل ۳(الف): تصویر SEM نانو ذرات فسفید نیکل تهیه شده به روش هیدروترمال.

در ادامه به بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی نانوذرات تهیه شده در تخریب رنگ متیلن بلو ردازیم. مقدار کاتالیست استفاده شده یکی از اصلی ترین مولفه های تاثیرگذار در مقدار تخریب رنگهای آلی است که می تواند اثر مثبت و یا منفی در نرخ تخریب فوتوکاتالیستی داشته باشد. به منظور بررسی اثر این پارامتر، محلولهایی با غلظتهای متفاوت کاتالیست تهیه و مقدار جذب آنها ای زمانی ۳۰ دقیقه ای ثبت شد.

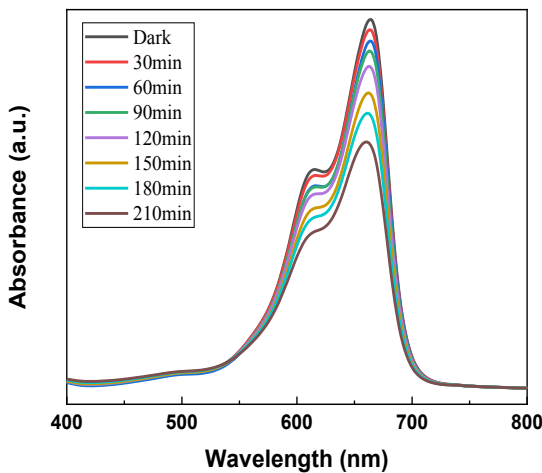
شکل ۳ (الف)، تصویر FESEM نمونه ساخته شده را نمایش می دهد. با توجه به شکل ۳ (الف) می توان مشاهده کرد که نمونه از نانوذرات کلوخه ای تشکیل شده و ساختارهایی کروی در نمونه شکل گرفته است. شکل ۳(ب) نمودار توزیع اندازه ذرات، برازش و تحلیل داده ها با استفاده از تابع log-normal را نشان می دهد. با توجه به تابع فیت شده، میانگین اندازه ذرات (nm) ۱۱۶/۵۵ با مقدار انحراف از معیار ۲۲/۶۶ بدست آمد.



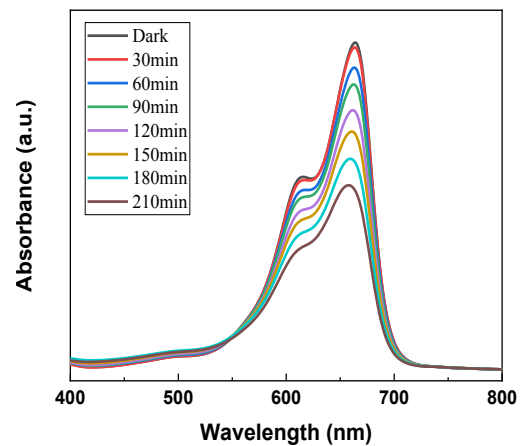
شکل ۵: منحنی جذب محلول رنگ برحسب زمان با غلظت ۱۰۰ ppm کاتالیست.



شکل ۴: منحنی جذب محلول رنگ برحسب زمان با غلظت ۲۰ ppm کاتالیست.



شکل ۷: منحنی جذب محلول رنگ برحسب زمان با غلظت ۱۰۰۰ ppm کاتالیست.



شکل ۶: منحنی جذب محلول رنگ برحسب زمان با غلظت ۲۰۰ ppm کاتالیست.

$$-\frac{dc}{dt} = k_{app}t \quad (3)$$

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{app}t \quad (4)$$

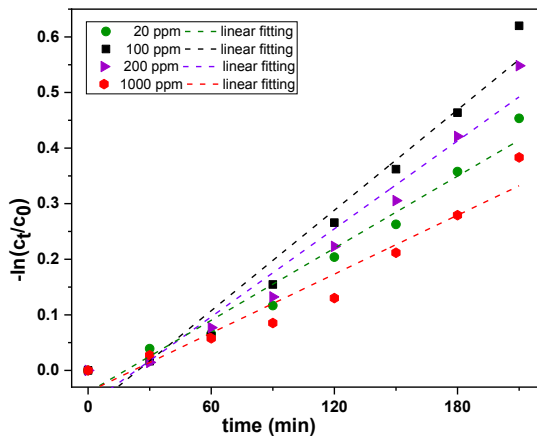
که در آن C_0 غلظت اولیه محلول و C_t غلظت محلول پس از گذشت زمان t و k_{app} ثابت سرعت واکنش می باشد. بنابراین شیب معادله (۴) مقدار k_{app} را بدست می دهد. هر چه مقدار k_{app} بیشتر باشد نشان دهنده بازده بیشتر فعالیت فتوکاتالیستی است [۳۴].

شکل های ۸ تا ۱۰ به ترتیب، نمودارهای درصد تخریب، نمودار سینتیک مرتبه اول واکنش (که از رابطه ۴ بدست آمده) و مقادیر ثابت سرعت واکنش محاسبه شده برای غلظتهای متفاوت کاتالیست را نشان می دهد. مشخص می شود که کاتالیست با غلظت ۱۰۰ ppm دارای بیشترین مقدار تخریب است.

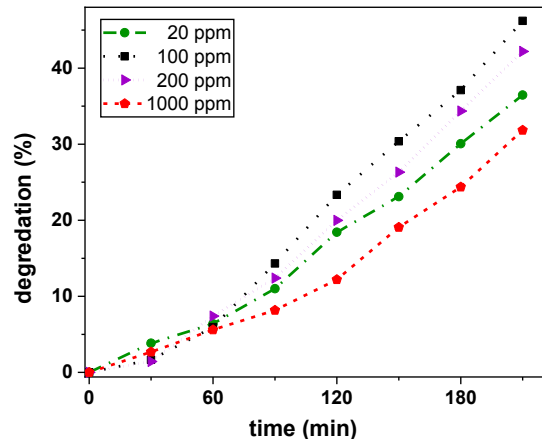
شکل های ۴ تا ۷ به ترتیب، منحنی های جذب مربوط به محلول های تهیه شده با غلظتهای ۲۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰۰ ppm را نشان می دهد. به منظور یافتن عملکرد فتوکاتالیستی نانوذرات، بازده تخریب (ED) به این صورت محاسبه شد:

$$E_D(\%) = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

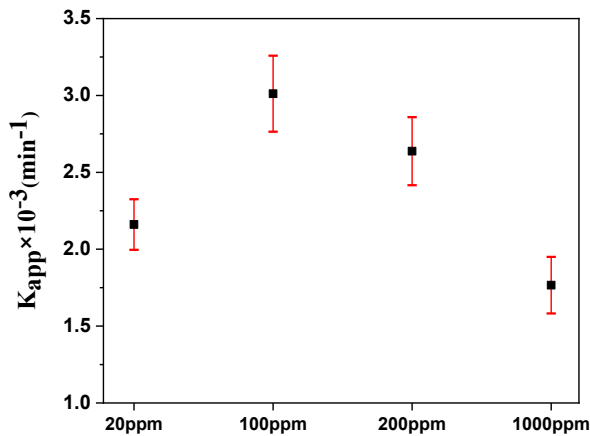
که در این رابطه A_0 مقدار جذب اولیه محلول حاوی رنگ و کاتالیست و A_t جذب محلول بعد از تخریب در زمان مشخص است. همچنین، برای بررسی سینتیک واکنش کاتالیستی تخریب رنگ متیلن بلو از معادله لانگمویر-هاینشلوود استفاده شد. معادله سینتیک این واکنش مطابق با رابطه (۳) و فرم خطی آن به صورت معادله (۴) بیان می شود.



شکل ۹: نمودار سینتیک مرتبه اولیه برای تخریب متیلن بلو.



شکل ۸: نمودار درصد تخریب رنگ برای غلظت های متفاوت کاتالیست.



شکل ۱۰: نمودار مقدار k_{app} محاسبه شده به همراه انحراف استاندارد آنها.

با آنالیز XRD و برازش ریتولد با استفاده از نرم افزار MAUD، ساختار بلوری نانوذرات به صورت دو فازی بدست آمد، که برای فاز Ni12P5 ساختار چهاروجهی و برای فاز Ni2P ساختار شش-وجهی تعیین شد. تصویر FESEM نانو ساختارهای متخلخل کروی شکل را نشان می دهد. اثر غلظت این نانوکاتالیست بر مقدار تخریب فتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد که سرعت واکنش فتوکاتالیستی به مقدار کاتالیست استفاده شده، وابسته است. مقدار مناسب کاتالیست باعث افزایش مقدار تولید جفت الکترون-حفره و رادیکال هیدروکسیل شده است. همچنین، از بکار بردن کاتالیست اضافی جلوگیری می کند. در نهایت، مشخص شد که غلظت ۱۰۰ ppm از کاتالیست فسفید نیکل دارای بیشترین درصد تخریب است.

با توجه به شکل های ۸ و ۹ درصد تخریب متیلن بلو برای کاتالیست با غلظت ۱۰۰ ppm مقدار ۴/۴۶٪ بدست آمد. در شکل ۱۰ مقدار ثابت سرعت واکنش از $(\text{min}^{-1}) \times 10^{-3}$ برای غلظت ۲۰ ppm به $(\text{min}^{-1}) \times 10^{-3}$ برای غلظت ۱۰۰ ppm افزایش پیدا کرده است. زیرا در ابتدا با افزایش غلظت کاتالیست، تعداد مراکز جذب فوتون وسایت های فعال در سطح کاتالیست افزایش می یابد.

بنابراین، تعداد بیشتری از مولکول های متیلن بلو تخریب می شود [۲۵]. ولی با افزایش بیش از حد غلظت نانوکاتالیست ها عملکرد فتوکاتالیستی کاهش می یابد. افزایش بیش از حد غلظت کاتالیست به دلیل اشباع شدن در محلول و کلوخه ای شدن نانوذرات، مکان های فعال یا همان سطح موثر برای انجام فرایند فتوکاتالیستی را کاهش می دهد. همچنین، ممکن است باعث پراکنش ناخواسته نور و کاهش شفافیت محلول شود. در نتیجه، عمق نفوذ فوتون ها کاهش یافته و باعث کاهش عملکرد فتوکاتالیستی می شود [۲۶-۲۸]. در نهایت می توان نتیجه گرفت که غلظت بهینه برای انجام فعالیت فتوکاتالیستی در این نانوذرات فسفید نیکل، غلظت ۱۰۰ ppm است.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوذرات فسفید نیکل با یک روش آسان آب-گرمایی و با استفاده از پیش ماده ی غیرسمی و غیرخطرناک فسفر قرمز تهیه شد. با استفاده از آنالیزهای XRD و FESEM ویژگی ساختاری و ریخت شناسی نانوذرات تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت.

American Chemical Society, 130, 2420–2421, 2008.

[9]. J. Wang, A. Johnston-Peck, and J. Tracy, "Nickel phosphide nanoparticles with hollow, solid, and amorphous structures," *Chemistry of Materials*, 21, 4462–4467, 2009.

[10]. M.S. Wu, C.J. Chung, and Z.-Z. Ceng, "Cyclic voltammetric deposition of discrete nickel phosphide clusters with mesoporous nanoparticles on fluorine-doped tin oxide glass as a counter electrode for dye-sensitized solar cells," *RSC Advances*, 5, 4561–4567, 2015.

[11]. S. Xie and J. Gou, "Facile synthesis of Ni₂P/Ni₁₂P₅ composite as long-life electrode material for hybrid supercapacitor," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 713, pp. 10–17, 2017.

[12]. J. Yan, H. Liu, and F. He, "Hydrothermal synthesis and photocatalytic degradation ability of nickel phosphide micro/nano materials," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 292: 12119-12125, 2018.

[13]. E. Farahi and N. Memarian, "Nanostructured nickel phosphide as an efficient photocatalyst: Effect of phase on physical properties and dye degradation," *Chemical Physics Letters*, 730, 478–484, 2019.

[14]. D. Albani, "Ensemble design in nickel phosphide catalysts for alkyne semi-hydrogenation," *ChemCatChem*, 11, 457–464, 2019.

[15]. C. Zhang, "Phosphonium-based ionic liquid: a new phosphorus source toward microwave-driven synthesis of nickel phosphide for efficient hydrogen evolution reaction," in *Phosphonium-based ionic liquid: a new phosphorus source toward microwave-driven synthesis of nickel phosphide for efficient hydrogen evolution reaction* 6, 1468–1477, 2018.

[16]. G. Ayom, "Flexible Molecular Precursors for Selective Decomposition to Nickel Sulfide or Nickel Phosphide for Water Splitting and Supercapacitance," in *Flexible Molecular*

[1] M. Shannon, P. Bohn, M. Elimelech, J. Georgiadis, B. Marinas, and A. Mayes, "Science and technology for water purification in the coming decades," in *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature Journals: World Scientific*, 12, 346–337, 2010.

[2] S.Y. Lee and S.-J. Park, "TiO₂ photocatalyst for water treatment applications," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 1761–1769, 2013.

[3]. R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, and R. Marotta, "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery," *Catalysis today*, 53, 51–59, 1999.

[4]. E. Saksornchai, J. Kavinchan, S. Thongtem, and T. Thongtem, "The photocatalytic application of semiconductor stibnite nanostructure synthesized via a simple microwave-assisted approach in propylene glycol for degradation of dye pollutants and its optical property," *Nanoscale research letters*, 12, 1–10, 2017.

[5]. S. Liu, L. Ma, H. Zhang, and C. Ma, "Facile preparation of Ni₂P/ZnO core/shell composites by a chemical method and its photocatalytic performance," *Materials Science and Engineering: B*, 207, 33–38, 2016.

[6]. Y. Pan, Y. Liu, and C. Liu, "An efficient method for the synthesis of nickel phosphide nanocrystals via thermal decomposition of single-source precursors," *Rsc Advances*, 5, 11952–11959, 2015.

[7]. H.-W. Man, "Transition metal-doped nickel phosphide nanoparticles as electro-and photocatalysts for hydrogen generation reactions," *Applied Catalysis B: Environmental*, 242, 186–193, 2019.

[8]. A. Panneerselvam, M. Malik, M. Afzaal, P. O'Brien, and M. Helliwell, "The chemical vapor deposition of nickel phosphide or selenide thin films from a single precursor," *Journal of the*

- [25] D. Zhang, S. Lv, and Z. Luo, "A study on the photocatalytic degradation performance of a," in A study on the photocatalytic degradation performance of a 10, 1275–1280, 2020,
- [26]. G. Fan, "Rapid synthesis of Ag/AgCl@ZIF-8 as a highly efficient photocatalyst for degradation of acetaminophen under visible light," *Chemical Engineering Journal*, 351, 782–790, 2018.
- [27]. A. Gnanaprakasam, V. Sivakumar, and M. Thirumarimurugan, "Influencing parameters in the photocatalytic degradation of organic effluent via nanometal oxide catalyst: a review," in *Influencing parameters in the photocatalytic degradation of organic effluent via nanometal oxide catalyst: a review* 12, 12-20, 2015,
- [28]. K. Reza, A. Kurny, and F. Gulshan, "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review," in *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review* 7, 1569–1578, 2017.
- Precursors for Selective Decomposition to Nickel Sulfide or Nickel Phosphide for Water Splitting and Supercapacitance 26, 2693–2704, 2020.
- [17]. Q. Zhao, "Hydrothermal synthesis of Ni₂P nanoparticle and its hydrodesulfurization of dibenzothiophene," *Journal of Nanoparticle Research*, 19, 123, 2017.
- [18]. Y. Zhang and L. Song, "Structural Designs and in-situ X-ray Characterizations of Metal Phosphides for Electrocatalysis," *ChemCatChem*, 12, 14, 3621-3638, 2020.
- [19]. A. Ray, S. Sultana, L. Paramanik, and K. Parida, "Recent advances in phase, size, and morphology-oriented nanostructured nickel phosphide for overall water splitting," in *Recent advances in phase, size, and morphology-oriented nanostructured nickel phosphide for overall water splitting*, 2020.
- [20]. A. Jaiswal, S. Pal, A. Kumar, and R. Prakash, "Metal free triad from red phosphorous, reduced graphene oxide and graphitic carbon nitride (red P-rGO-g-C₃N₄) as robust electrocatalysts for hydrogen evolution reaction," *Electrochimica Acta*, 338, 135851, 2020.
- [21]. L. Lutterotti, 2011.
- [22]. S. Wang, P. Li, H. Zhu, and W. Tang, "Controllable synthesis and photocatalytic property of uniform CuO/Cu₂O composite hollow microspheres," *Powder technology*, vol. 230, pp. 48–53, 2012
- [23]. S. Sain, S. Patra, and S. Pradhan, "Quickest ever single-step mechanosynthesis of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S quantum dots: Nanostructure and optical characterizations," *Materials Research Bulletin*, 47, 1062–1072, 2012.
- [24]. E. Aawani, N. Memarian, and H. Dizaji, "Synthesis and characterization of reduced graphene oxide-V₂O₅ nanocomposite for enhanced photocatalytic activity under different types of irradiation," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 125, 8–15, 2019.



Effect of catalyst concentration on methylene blue dye degradation by using nickel phosphide nanoparticles

Ehsan Farahi, Nafiseh Memarian[□]

Department of Physics, Faculty of Physics, Semnan University, Semnan

Abstract:

In this study, nickel phosphide nanostructure was fabricated by hydrothermal method using nickel chloride and red phosphorus precursors. The prepared sample was characterized by using XRD, FESEM and UV-Vis absorption analysis. The results showed that the sample has a bi-phase $\text{Ni}_2\text{P} / \text{Ni}_{12}\text{P}_5$ crystal structure and has a spherical nanoparticle morphology. Then, the effect of different concentrations of catalyst (20 ppm, 100 ppm, 200 ppm, and 1000 ppm) on methylene blue degradation under UV light irradiation, without any other additive, was investigated. It was found that catalyst with a concentration of 100 ppm had the highest degradation value. By further increase of the catalyst concentration in the solution, the degradation rate decreases due to an increase in the opacity of the suspension and agglomeration of nanoparticles at high concentrations.

Keywords: Nickel phosphide, Hydrothermal, photocatalytic properties, biphasic compound.