



نقش دمای پایین در سنتز و بهبود خواص فوتوکاتالیزوری $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ با استفاده از هیدرازین

رقیه کریمی بلیتی | ساناز علمداری* | مهدی موسوی کمزانی

دانشکده نانوفناوری، پردیس علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه سمنان، سمنان

چکیده:

در این پژوهش نانوساختار $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ با استفاده از یک روش سونوشیمیایی ساده سنتز و اثر منبع تولید یون هیدروکسید (هیدرازین) و همچنین دمای پایین سنتز بر خواص فیزیکی و فعالیت فوتوکاتالیزوری بررسی شد. نتایج پراش پرتوی ایکس (XRD) نشان داد که طبیعت نمونه‌ها بی‌نظم بوده، اما با کلسیناسیون در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و استفاده از حمام یخ، بلورینگی نمونه‌ها بهبود و فاز بلوری مکعبی $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ در ساختار تایید شد. مطابق با بررسی طیف سنجی انرژی پرتو ایکس (EDS)، عناصر مربوطه و حضورشان در ساختار تایید شد. عملکرد فوتوکاتالیزوری نمونه‌های تهیه شده با استفاده از تخریب کنندگی رنگ متیلن بلو (MB) تحت تابش نور UVA مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه سنتز شده $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ قادر به انجام تخریب بیش از ۹۹ درصد رنگ در کمتر از ۱۰ دقیقه بود. بنابراین، نمونه سنتزی برای کاربردهای تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی رنگ می‌تواند گزینه مناسبی باشند.

واژگان کلیدی: نانوساختار، فوتوکاتالیزور، خواص فیزیکی، $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ، سونوشیمیایی

*s.alamdari@semnan.ac.ir

در این راستا، فوتوکاتالیزورها به‌عنوان یک راه‌حل کارآمد و پایدار در تصفیه پساب‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. فوتوکاتالیزورها موادی هستند که تحت تأثیر نور، واکنش‌های اکسایشی-کاهشی قدرتمندی را انجام می‌دهند که می‌تواند منجر به تخریب کامل ترکیبات آلی و حتی معدنی شدن آن‌ها شود. این فرآیندها نه تنها می‌توانند آلاینده‌ها را حذف کنند، بلکه می‌توانند اکسیژن فعال و دیگر گونه‌های رادیکالی تولید کنند که به تخریب ترکیبات مقاوم کمک می‌کنند [۶-۸]. یکی از مواد فوتوکاتالیزوری که اخیراً مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است بیسموت آهن اکسید BiFeO_3 یا BFO است. این نانوساختار به دلیل خواص نوری منحصر به فرد، پایداری بالا و توانایی در انجام واکنش‌های

۱- مقدمه

رشد روزافزون صنایع و استفاده گسترده از رنگ‌ها در تولید محصولات مختلف، به‌ویژه در صنایع نساجی، رنگرزی، و مواد شیمیایی، منجر به تولید مقادیر زیادی از پساب‌های آلوده به رنگ‌های آلی شده است. این پساب‌ها، به دلیل محتوای بالای ترکیبات شیمیایی مقاوم، به یکی از چالش‌های مهم زیست‌محیطی تبدیل شده‌اند [۱-۴]. بسیاری از این ترکیبات رنگی نه تنها ظاهر و کیفیت آب را تحت تأثیر قرار می‌دهند، بلکه می‌توانند برای سلامت انسان و سایر موجودات زنده نیز مضر باشند. از این‌رو، تصفیه و حذف مؤثر این آلاینده‌ها از پساب‌ها ضروری است [۵].

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۵/۲۵

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۶/۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۶/۱۸

استفاده از یک منبع نور UVA و متیلن بلو به عنوان ماده مدل انجام شد.

به منظور بررسی عملکرد تخریب فوتوکاتالیزوری نمونه‌های سنتز شده ۰/۰۰۵ گرم از هر نمونه به طور جداگانه با محلول‌های آبی رنگی با غلظت اولیه ۰/۰۱۰ g/L در pH خنثی حل شده و محلول‌های حاصل به طور جداگانه با حجم خوراک اولیه ۱۰۰ میلی‌لیتر در فاصله ۲۰ سانتی‌متری از لامپ UV قرار داده شدند. لازم به ذکر است که محلول‌ها به مدت ۴۰ دقیقه قبل از تابش نور برای دستیابی به تعادل جذب/واجذب، در تاریکی هم زده شدند. سپس لامپ UV روشن شد و در حالیکه هم زدن محلول‌ها ادامه داشت در فواصل ۴ دقیقه‌ای، مقادیر ۵ میلی‌لیتری از محلول مادر جدا و در ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد تا نانوذرات فوتوکاتالیزور ته نشین شوند و مایعات رویی در $\lambda_{max} = 664 \text{ nm}$ که مربوط به طول موج حداکثر جذب متیلن بلو است مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند.

۳- تحلیل نتایج

الگوی XRD نمونه سنتز بهینه شده و نمونه عادی در شکل ۱ (الف و ب) نشان داده شده است. الگوی XRD در شکل ۱ الف نشان داد که نانوساختار سنتز شده در شرایط بهینه دارای ساختار بلوری است و پیک‌های مربوط به $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ در ساختار منطبق با فاز مکعبی

(JCPDS No. 01-079-1810)

و پارامترهای شبکه $a = b = 8.4875 \text{ \AA}$, $c = 5.7901 \text{ \AA}$

می‌باشد [۹]. در الگوی محصول سنتز شده بدون حضور هیدرازین و عملیات کلسیناسیون (شکل ۱ الف)، فاز غالباً آمورف می‌باشد. دمای کلسیناسیون یکی از عوامل کلیدی در تعیین ساختار بلوری نانوساختارهای بیسموت آهن اکسید است. نتایج XRD نشان داد که در دمای پایین، نمونه‌ها عمدتاً به شکل بی‌نظم بوده و فاقد ساختار بلوری مشخص هستند. با افزایش دما به ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، بلورینگی نمونه‌ها بهبود یافته و تشکیل فاز بلوری مکعبی BiFeO_3 تایید شد. این افزایش بلورینگی به دلیل تحرکات

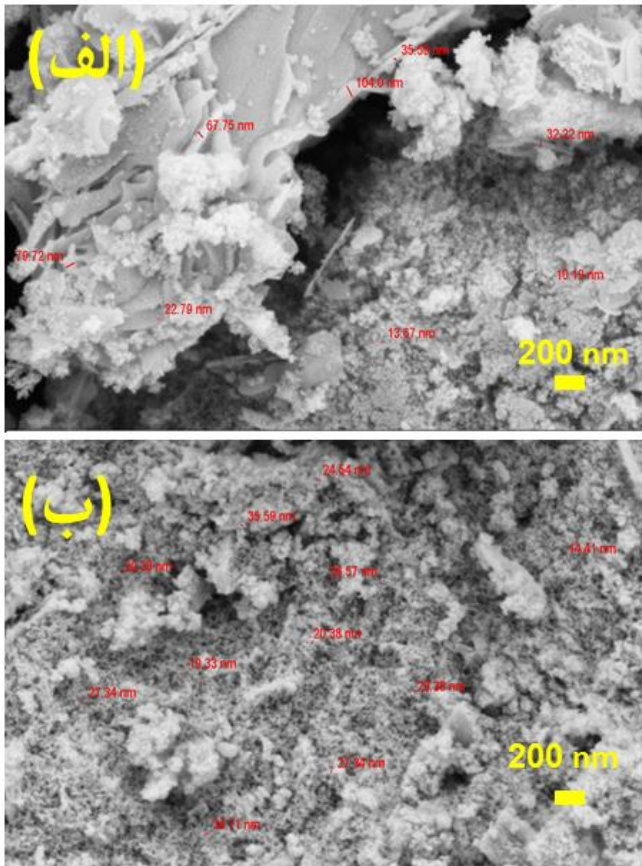
فوتوکاتالیزوری در حضور نور مرئی، به‌عنوان یک فوتوکاتالیزور مؤثر مطرح شده است [۸-۱۰]. علاوه بر این، استفاده از نانوذرات به دلیل سطح ویژه بالای آن‌ها می‌تواند منجر به افزایش کارایی فوتوکاتالیزوری شود. این خصوصیات، BFO را به گزینه‌ای مناسب برای استفاده در تصفیه پساب‌های رنگی تبدیل کرده است.

اخیراً، فوتوکاتالیزور $\text{Fe/Bi}_2\text{CuO}_4\text{-PVAC}$ (FBC) از طریق کلسیناسیون دمای پایین سنتز شد که ۹۸/۶۷٪ تخریب آلاینده‌های آلی را نشان داد [۷]. کارایی بالای آن به دلیل هم‌افزایی بین جداسازی بار و واکنش‌های مشابه فوتون است که آن را برای کاربردهای محیطی امیدوارکننده می‌سازد.

۲- مواد و روش‌ها

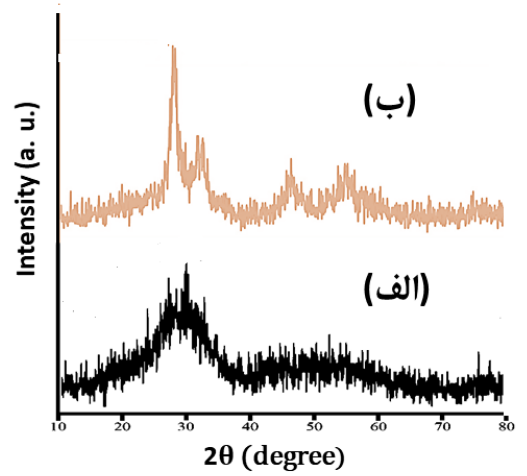
بیسموت (III) نیترات پنج‌آبه، آهن (III) نیترات نه‌آبه، هیدرازین، متانول و متیلن بلو از شرکت مرک خریداری شدند و بدون هرگونه تصفیه بیشتر استفاده شدند. آب دیونیزه (DIW) برای آماده‌سازی تمام محلول‌ها استفاده شد.

در یک ظرف واکنش، ۰/۰۱ مول بیسموت (III) نیترات و ۰/۰۱ مول آهن (III) نیترات در ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شدند تا محلولی همگن به دست آید. سپس، ۳ میلی‌لیتر هیدرازین به محلول اضافه شد و پس از ۵ دقیقه هم زدن روی استیرر، به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت با توان ۲۰۰ وات و فرکانس ۲۰ kHz قرار گرفت. در طول مدت تابش‌دهی با امواج فراصوت، دمای محلول با استفاده از یک حمام یخ در دمای ۵-۰ درجه سانتیگراد تنظیم شد. محصول حاصل شستشو داده شده و خشک شد. محصول خشک شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت کلسینه شد تا نانوساختارهای مورد نظر به دست آیند (نمونه سنتز بهینه). نمونه عادی دیگری با همین شرایط بدون استفاده از هیچ عامل یون هیدروکسید، عدم استفاده از حمام یخ و حذف عملیات کلسیناسیون نیز تهیه شد. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه Philips X'Pert MPD با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) انجام شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) برای مشاهده مورفولوژی و اندازه نانوساختارها استفاده شد. آزمایش‌های فوتوکاتالیزوری با



شکل ۲- تصاویر FESEM برای بیسموت آهن اکسید بدون کلسیناسیون و نبود هیدرازین و (ب) بیسموت آهن اکسید با حضور هیدرازین و عملیات کلسیناسیون و استفاده از حمام یخ

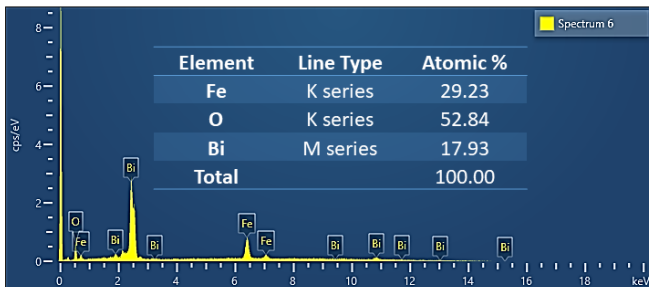
بیشتر یونها و اتمها در دمای بالاتر است که منجر به تشکیل یک ساختار بلوری پایدارتر می شود.



شکل ۱- الگوهای پراش اشعه ایکس برای (الف) بیسموت آهن اکسید بدون کلسیناسیون و نبود هیدرازین و (ب) بیسموت آهن اکسید با حضور هیدرازین و عملیات کلسیناسیون و استفاده از حمام یخ

تصاویر FESEM در شکل ۲ (الف و ب) نشان داده شده است. نانو ساختارهای سنتز شده در شرایط بهینه و استفاده از هیدرازین دارای ساختار منظم تر کروی شکل و اندازه ذرات کوچکتر هستند اما ذرات نمونه عادی در شکل ۲ (الف) دارای مورفولوژی یکنواخت نیستند و غالباً بزرگتر، بینظم تر و دارای تجمع بیشتری هستند.

مطابق با شکل ۳ و طیف EDS حضور عناصر آهن، اکسیژن و بیسموت در ساختار سنتز شده نیز تایید گردید.



شکل ۳: طیف EDX نمونه سنتز شده

خواص فوتوکاتالیزوری نمونه های تولید شده بر روی رنگزای متیلن بلو تحت تابش نور انجام گرفت که نتایج طیف جذبی آن در شکل ۳ (الف و ب) ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود رنگبری

و کلسیناسیون، با موفقیت سنتز و مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که استفاده از هیدرازین و دمای پایین باعث بهبود بلورینگی و تشکیل فازهای بلوری مکعبی Bi_2SFeO_4 شده است، در حالی که نمونه‌های بدون هیدرازین و کلسیناسیون عمدتاً به صورت آمورف باقی ماندند. نتایج تصاویر FESEM نشان داد که نانوساختارهای سنتز شده در شرایط بهینه دارای اندازه ذرات کوچکتر و مورفولوژی منظم‌تری هستند. همچنین، بررسی‌های EDS حضور عناصر بیسموت، آهن و اکسیژن را در ساختار تایید کرد. بررسی خواص فوتوکاتالیزوری این نانوساختارها در تخریب رنگ متیلن بلو تحت تابش نور UVA نشان داد که نمونه سنتز شده در شرایط بهینه قادر به تخریب ۹۹ درصدی رنگ در کمتر از ۱۰ دقیقه است، در حالی که نمونه عادی تنها ۸۳ درصد تخریب را نشان داد. با توجه به نتایج، می‌توان نتیجه گرفت که نانوساختارهای سنتز شده با استفاده از هیدرازین و دمای پایین دارای عملکرد فوتوکاتالیزوری برتری بوده و می‌توانند گزینه مناسبی برای تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی رنگ باشند.

مراجع

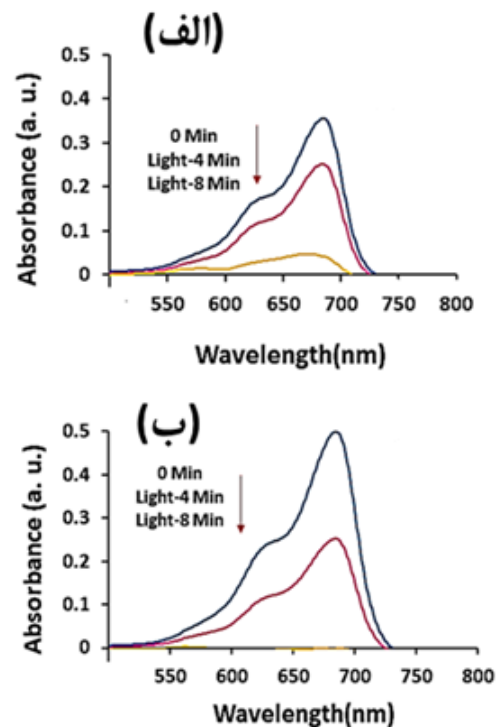
- [1] O. C. Olatunde, H. Ferjani, D. C. Onwudiwe, "Microstructural properties and persulfate activation evaluation of cobalt-doped copper bismuth oxide," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1307, 2024, p. 137914.
- [2] S. Alamdari, O. Mirzaee, M. J. Tafreshi, R. Riedel, "Immobilization of ZnO nanocrystals in a polystyrene/cellulose matrix: A novel hybrid nanocomposite photocatalyst for future photo energy application," *Composites Part B: Engineering*, vol. 265, 2023, p. 110934.
- [3] H. Farhadi, M. Mousavi-Kamazani, N. Keramati, et al., "One-step hydrothermal synthesis of CeVO_4 /bentonite nanocomposite as a dual-functional photocatalytic adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions," *Scientific Reports*, vol. 14, 2024, p. 14824.
- [4] M. Mousavi-Kamazani, "Facile hydrothermal synthesis of egg-like BiVO_4 nanostructures for photocatalytic desulfurization of thiophene under visible light irradiation," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, 2019, pp. 17735-17740.

خوبی برای این ماده قابل پیش بینی است. برای بدست آوردن میزان درصد تخریب رنگ نمونه‌ها از معادله (۱) استفاده می‌شود:

$$D = (A_0 - A) / A_0 \times 100 \quad (1)$$

که در آن A_0 جذب اولیه محلول متیلن بلو، A جذب و D درصد تخریب را نشان می‌دهد.

مطابق با شکل ۳ (الف و ب) در زمان ۸ دقیقه بازده تخریب بیش از ۹۹ و ۸۳ درصد برای نمونه بهینه سنتز شده و نمونه عادی به دست آمد.



شکل ۴- طیف جذبی (الف) بیسموت آهن اکسید

بدون عملیات کلسیناسیون و نبود عامل هیدرازین و (ب) بیسموت آهن اکسید با حضور عامل هیدرازین و عملیات کلسیناسیون و استفاده از حمام یخ

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوساختارهای بیسموت آهن اکسید با استفاده از روش سونوشیمیایی و بهره‌گیری از هیدرازین به عنوان منبع تولید یون هیدروکسید و همچنین به کارگیری دمای پایین در فرآیند سنتز

- [5] M. Mousavi-Kamazani, "Cube-like Cu/Cu₂O/BiVO₄/Bi₇VO₁₃ composite nanoparticles: Facile sol-gel synthesis for photocatalytic desulfurization of thiophene under visible light," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 823, 2020, p. 153786.
- [6] M. Rezaei, A. Habibi-Yangjeh, "Bi-based photocatalysts: A review on their applications in removal of organic pollutants in aqueous media," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 100, 2019, pp. 106-122.
- [7] J. Lin, Y. Deng, X. Yu, J. Yang, W. Zhu, S. Xie, B. Yang, "High-performance research of the photocatalyst of amorphous iron oxide supported on the novel Bi-based compound in the photo-Fenton system for the removal of dye pollutant," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 1002, 2024, p. 174863.
- [8] V. A. Mane, D. V. Dake, N. D. Raskar, R. B. Sonpir, E. Stathatos, B. N. Dole, "Growth in defects and surface area for the photocatalytic performance of GO-based Fe-doped bismuth oxide mesoporous nanocomposite," *Ceramics International*, vol. 50, issue 7, part A, 2024, pp. 11179-11189.
- [9] S. M. Mahmoud, S. H. Ammar, N. D. Ali, F. D. Ali, Z. H. Jabbar, "Visible-light-prompted photocatalytic degradation of emerging contaminants over facile constructed ZIF-67/Bi₂₅FeO₄₀ hybrids," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 59, 2024, p. 104990.
- [10] Y. Han, Z. Zhu, C. Hu, J. Zheng, B. Liu, W. Wang, "3D flower-like Cu-BiOCl/Bi₂S₃ heterostructure with synergistic Cu ion doping: A study on efficient tetracycline degradation under visible light," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 683, 2024, p. 125454.



The Role of Low Temperature in the Synthesis and Improvement of Photocatalytic Properties of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ Using Hydrazine

Roghaye Karimi-Boliti, Sanaz Alamdari^{*}, Mehdi Mousavi-Kamazani

Department of Nanotechnology, Faculty of New Sciences and Technologies, Semnan University, Semnan, Iran

Abstract: In this study, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ nanostructure was synthesized using a simple sonochemical method and the effect of the hydroxide ion production source (hydrazine) and low synthesis temperature on the physical properties and photocatalytic activity was investigated. X-ray diffraction (XRD) results showed that the nature of the samples was disordered, but by calcination at 500 °C and using an ice bath, the crystallinity of the samples was improved and the cubic crystalline phase of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ in the structure was confirmed. According to the energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) study, the relevant elements and their presence in the structure were confirmed. The photocatalytic performance of the prepared samples was studied using the degradation of methylene blue (MB) dye under UVA light irradiation. The synthesized $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ sample was able to degrade more than 99% of the dye in less than 10 minutes. Therefore, the synthesized sample can be a suitable option for industrial wastewater treatment applications containing dyes.

Keywords: Nanostructure, Photocatalyst, Physical Properties, Bismuth Iron Oxide, Sonochemical