

Pd@WO₃-Graphene as an Effective Visible-Light Photocatalyst for Degradation of Acid-Blue-92 Textile Dye

Sh. Ghasemi¹, M. Mirzaie², A. Khosravi³

1. Assist. Prof., Environmental Research Group, Sharif Energy, Water and Environment Institute, Sharif University of Technology, Tehran, Iran
(Corresponding Author) sh.ghasemi@sharif.edu
2. Instructor, Water Research Group, Sharif Energy, Water and Environment Institute, Sharif University of Technology, Tehran, Iran
3. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Petroleum, Gas and Petrochemical Engineering, Persian Gulf University, Bushehr, Iran

(Received Aug. 30, 2021 Accepted Nov. 22, 2021)

To cite this article:

Ghasemi, Sh., Mirzaie, M., Khosravi, A. 2022. "Pd@WO₃-graphene as an effective visible-light photocatalyst for degradation of acid-blue-92 textile dye" Journal of Water and Wastewater, 33(1), 89-104.
Doi: 10.22093/wwj.2021.296925.3174. (In Persian)

Abstract

The fast growth of technology along with the expansion of industries has exacerbated environmental pollution. The diversity and broad application of various chemicals in the textile and agriculture industries, and eventually, the release of wastewater of such activities into the environment is a severe threat for aquatic ecosystems. Advanced oxidation methods based on the production of active species, such as hydroxyl radicals, nonselectively destroy a wide range of contaminants. Among the advanced oxidation methods, heterogeneous photocatalysts using semiconductors attracted a great deal of interest. In this project, Pd doped WO₃ nanoribbons on a graphene substrate were prepared via the hydrothermal method and were used as photocatalysts to degrade a textile dye (Acid Blue 92). The effect of Pd and graphene incorporation on the surface properties, morphology, and photocatalytic activity of WO₃ nanoribbons was investigated using XRD, BET, SEM, FTIR, DRS, and XPS techniques. The BET results demonstrated that the synthesis of WO₃ nanoribbons on graphene oxide substrate and the reduction of obtained photocatalyst in the H₂ atmosphere increased the surface area of the photocatalyst up to twice its normal size. In the next step, the ability of the photocatalyst to degrade blue-acid 92 textile dye in the presence of visible light was investigated and the degradation rate was calculated. The results confirmed that the reduced nanocomposite in the presence of H₂ atmosphere in comparison with other samples has the highest dye degradation rate of $9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ with an efficiency of 60%. This nanocomposite, with its high surface area, facilitates the adsorption of dye-molecules on the active sites of the surface, thus greatly increasing the rate of degradation of the contaminant adsorbed on the photocatalyst surface. Eventually, different kinetic models were applied to investigate the reaction kinetics, and in each case, the correlation coefficient was calculated. The results of correlating the experimental data with the kinetics equations depicted that the dye degradation kinetics according to the Langmuir-Hinschlood model has a quasi-first-order mechanism.

Keywords: Photocatalyst, Semiconductor, Textile Dyes, Tungsten Oxide, Graphene.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۱، صفحه: ۸۹-۱۰۴

تخریب فتوکاتالیستی پساب حاوی رنگ نساجی آبی-اسید ۹۲ با اکسید تنگستن آلاینش شده با پالادیم بر بستر گرافن

شهناز قاسمی^۱، محمد میرزایی^۲، آرش خسروی^۱

۱- استادیار، گروه محیط‌زیست، پژوهشکده علوم و فناوری‌های انرژی،
آب و محیط‌زیست، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
(نویسنده مسئول) sh.ghasemi@sharif.edu

۲- مربی، گروه آب، پژوهشکده علوم و فناوری‌های انرژی، آب و محیط‌زیست،
دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت،
گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

(دریافت ۱۴۰۰/۶/۸ پذیرش ۱۴۰۰/۹/۱)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

قاسمی، ش.، میرزایی، م.، خسروی، آ.، ۱۴۰۱، "تخریب فتوکاتالیستی پساب حاوی رنگ نساجی آبی-اسید ۹۲

با اکسید تنگستن آلاینش شده با پالادیم بر بستر گرافن" مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۱)، ۸۹-۱۰۴. Doi: 10.22093/wwj.2021.296925.3174

چکیده

با پیشرفت تکنولوژی و گسترش صنایع، آلودگی‌های محیط‌زیستی در حال افزایش است. تنوع و گستردگی کاربرد انواع مواد شیمیایی در صنایع مختلف مانند نساجی و کشاورزی و در نهایت ورود پسماندهای این صنایع به محیط‌زیست تهدیدی جدی برای اکوسیستم‌های آبی است. روش‌های اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تولید گونه‌های فعال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل می‌توانند دسته وسیعی از آلودگی‌ها را به‌طور غیرانتخابی تخریب کنند. در میان روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، فتوکاتالیست‌های ناهمگن که در آنها از نیمه‌هادی‌ها استفاده می‌شود، در تصفیه آبیهای آلوده بسیار مورد توجه هستند. در این پژوهش، نانوریون‌های اکسید تنگستن آلاینش شده با نانوذرات پالادیم بر بستر گرافن به‌عنوان فتوکاتالیست برای تخریب رنگ نساجی آبی-اسید ۹۲ استفاده شدند. نانوریون‌های WO_3 به روش حلال گرمایی بر بستر گرافن سنتز شدند و با نانوذرات پالادیم احیا شده به روش‌های مختلف آلاینش شدند. تأثیر افزایش پالادیم و گرافن بر مورفولوژی سطح و فعالیت فتوکاتالیستی نانوریون‌های WO_3 با استفاده از تکنیک‌های پراش اشعه ایکس، تخلخل‌سنجی BET، میکروسکوپ روبشی الکترونی، تبدیل فوریه مادون قرمز، طیف‌سنجی بازتابی مرئی-ماورابنفش، طیف‌بینی فوتوالکترون پرتو ایکس بررسی شد. نتایج حاصل از آنالیز تخلخل‌سنجی BET نشان داد که سنتز نانوریون‌های اکسید تنگستن بر بستر گرافن اکساید و احیا فتوکاتالیست حاصله در اتمسفر هیدروژن باعث افزایش مساحت سطح فتوکاتالیست حاصله تا دو برابر شد. در ادامه، توانایی فتوکاتالیست ساخته شده در تخریب رنگ نساجی آبی-اسید ۹۲ در حضور نور مرئی بررسی شد و ثابت سرعت واکنش تخریب محاسبه شد. نتایج به‌دست آمده نشان داد که نانوکامپوزیت احیا شده در مجاورت گاز H_2 در مقایسه با سایر نمونه‌ها دارای بیشترین سرعت تخریب رنگ $10^{-3} \text{ min}^{-1} \times 8$ با کارایی ۶۰ درصد است. این نانوکامپوزیت با داشتن مساحت سطح زیاد، جذب مولکول‌های واکنش‌دهنده رنگ را روی سایت‌های فعال سطح آسان می‌سازد، در نتیجه سرعت تخریب آلاینده جذب شده روی سطح فتوکاتالیست تا حدی زیادی افزایش می‌یابد. در نهایت مدل‌های سینتیکی مختلف به‌منظور بررسی سینتیک واکنش استفاده شد و در هر مورد ضریب تعیین محاسبه شد. نتایج حاصله از تطابق داده‌های تجربی با معادلات مذکور نشان داد که سینتیک تخریب رنگ مطابق با مدل لانگمیر-هینشلود، مکانیسم شبه‌درجه اول دارد.

واژه‌های کلیدی: فتوکاتالیست، نیمه‌هادی، رنگ‌های نساجی، اکسید تنگستن، گرافن



۱- مقدمه

منبعی ارزان و در دسترس برای نور مرئی است، برای کاربرد عملی از فتوکاتالیزورها باید بتوان آنها را در محدوده نور مرئی استفاده کرد (Padervand and Jalilian, 2020b).

بنابراین باید ساختار فتوکاتالیست به نحوی تغییر یابد که در ناحیه مرئی فعال باشد (Pelaez et al., 2012). پهنای شکاف انرژی و سطوح انرژی نوار ظرفیت و نوار هدایت یکی از پارامترهای مهم در عملکرد فتوکاتالیست‌ها است. اگر سطوح انرژی نوار ظرفیت و هدایت هم‌راستا با پتانسیل احیا و یا اکسیدگونه موردنظر نباشد واکنش فتوکاتالیستی اتفاق نمی‌افتد. یکی از راه‌های فعال کردن خاصیت فتوکاتالیستی نیمه‌رساناها در ناحیه مرئی، کاهش شکاف انرژی است (Padervand et al., 2012). اما باید یادآوری کرد که کاهش شکاف انرژی مشکلاتی به دنبال خواهد داشت، به‌عنوان مثال، کاهش شکاف انرژی منجر به کاهش توانایی اکسیدکنندگی یا احیاکنندگی حامل‌های بار حفره و الکترون می‌شود (Backhaus-Ricoult et al., 2014). راه‌هایی برای غلبه بر این مشکل وجود دارد که از آن جمله می‌توان به افزایش فلزات نجیب و الوتروپ‌های کربن در ساختار نیمه‌هادی اشاره کرد. گرافن یکی از الوتروپ‌های کربن است. این ماده که به‌عنوان یک نیمه‌هادی با شکاف انرژی صفر، به دلیل داشتن خصوصیات فیزیکی، مکانیکی، حرارتی، نوری و الکترونیکی مانند مدول یانگ بالا (حدود ۱۱۰ گیگاپاسکال)، مقاومت زیاد در برابر شکست (۱۲۵ گیگاپاسکال)، رسانایی الکتریکی رسانایی حرارتی زیاد (۵۰۰۰ W/mK)، رسانایی الکتریکی بالا (۲۰۰۰۰۰ cm²/Vs)، مساحت سطح ویژه زیاد (مقدار محاسبه شده ۲۶۳۰ مترمربع بر گرم)، توجه زیادی را به خود جلب کرده است (Kaplan et al., 2017, Rao et al., 2009, Geim, 2009).

در فتوکاتالیست‌های ناهمگن، مساحت سطح، ساختار بلوری، بلورینگی، اندازه ذرات عوامل کلیدی در فعالیت فتوکاتالیستی هستند. مساحت سطح زیاد روی تعداد سایت‌های فعال در واحد سطح تأثیر می‌گذارد. با افزایش مساحت سطح تعداد سایت‌های فعال روی سطح افزایش می‌یابد (Di Paola et al., 2014). با کاهش اندازه ذرات، سرعت انتقال حامل‌های بار به سطح فتوکاتالیست افزایش یافته و احتمال بازترکیب الکترون و حفره کاهش می‌یابد. هر چه اندازه ذرات کاهش یابد فاصله بین حامل‌های بار و سطح کاهش می‌یابد و مسافت پیموده شده توسط حامل‌های بار کم می‌شود (Nishanthi et al., 2014).

امروزه با پیشرفت فناوری و گسترش صنایع، آلاینده‌های مختلف زیستی افزایش یافته است. افزایش سطح آلاینده‌ها در آب‌های زیرزمینی و سطحی به یکی از نگرانی‌های امروز بشر تبدیل شده است (Tripathi et al., 2021).

آزاد شدن مواد رنگی حاصل از فاضلاب‌های نساجی یکی از منابع آلودگی محیط‌زیست را تشکیل می‌دهد. رنگ‌ها و پیگمنت‌های آزو یکی از بزرگترین گروه مواد رنگ‌کننده هستند. از آنجا که ترکیب آزو تشکیل شده فاقد گروه‌های محلول در آب است، بنابراین رنگ‌های آزو در مقابل شستشو مقاومت زیادی دارند. در خلال فرایند رنگرزی، در حدود ۱۵ تا ۲۰ درصد این رنگ‌ها وارد فاضلاب‌های نساجی می‌شوند. این مواد طی فرایندهایی به آمین‌های آروماتیک تبدیل شده که یکی از منابع سرطان‌زا محسوب می‌شوند. تصفیه ناقص این ترکیبات در پساب‌های نساجی توسط روش‌های بیولوژیکی مانند لجن فعال باعث آلوده شدن منابع آب سطحی و زیر زمینی می‌شود (Konstantinou and Albanis, 2004).

با توجه به اثرات خطرناک این آلاینده‌ها بر سلامت انسان، روش‌های زیادی برای حذف و تخریب این دسته از آلاینده‌ها به‌کارگرفته شده است، ولی اکثر این روش‌ها دارای معایبی دارند و بعضی از آنها خود آلوده‌کننده محیط‌زیست هستند (Kumar et al., 2021).

در طی چند دهه اخیر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱ مورد توجه قرار گرفته‌اند. این فرایندها بر پایه تولید گونه‌های فعال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل (OH[•]) هستند که می‌توانند دسته وسیعی از آلودگی‌ها را سریع و به‌طور غیرانتخابی تخریب کنند (Garrido-Cardenas et al., 2020). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته شامل سیستم‌های H₂O₂/ماوراء بنفش و فتوکاتالیزورهای ناهمگن هستند (Garrido-Cardenas et al., 2020).

در میان انواع فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، استفاده از فتوکاتالیزورهای نیمه‌رسانا به دلیل سازگاری محیط‌زیستی مورد توجه قرار گرفته‌اند (Karthikeyan et al., 2020). از آنجایی که نور خورشید تنها حاوی ۴ درصد نور ماورای بنفش است و از طرفی

¹ Advanced Oxidation Processes (AOPs)



نانوذرات بستر فتوکاتالیست، تنها به یک روش احیا توجه می‌شود (Güty, 2020) برای بررسی حالت اکسایش صفر، از دو روش احیای شیمیایی (استفاده از محلول NaBH_4) و احیا در فاز گازی (اتمسفر H_2) استفاده شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که بهترین فعالیت ترکیبی کاتالیستی - فتوکاتالیستی در حالت اکسایش صفر برای ترکیب احیا شده در اتمسفر هیدروژن به دست آمد. در ادامه سینتیک حذف آلاینده با استفاده از معادلات شبه درجه اول و دوم بررسی شد. نتایج حاصله از تطابق داده‌های تجربی با معادلات بیان شده نشان داد که سینتیک تخریب رنگ مطابق با مدل لانگمیر-هینشلود از مکانیسم شبه درجه اول تبعیت می‌کند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی استفاده شده

رنگ آزو Acid Blue 92 (تهیه شده از مرکز تحقیقات رنگ ایران)، هیدروژن پراکساید ۳۰ درصد، اتانول، اسید سولفوریک ۹۸ درصد، اسید فسفوریک، اسید کلریدریک ۳۷ درصد، سدیم هیدروکسید، پتاسیم تیوسولفات، پتاسیم پرمنگنات و پنتا اکسید فسفر، نمک سدیم تنگستات، پالادیم استات و گرافیت از شرکت مرک^۱ تهیه شدند.

۲-۲- تهیه مواد نانو ساختار

۲-۲-۱- سنتز گرافن اکساید

گرافن اکساید با استفاده از روش هامر^۲ سنتز شد. به این منظور ۳ گرم پودر گرافیت به مخلوطی شامل ۱۲ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ و ۲/۵ گرم P_2O_5 و $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ اضافه شده و مخلوط حاصله در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ ساعت در حمام روغن هم زده شد. حجم سوسپانسیون حاصله با آب دیونیزه شده به ۵۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد. سپس محلول حاصله فیلتر شده و در شرایط محیطی خشک شد. در مرحله دوم گرافیت اکساید به ۴۶۰ میلی‌لیتر از اسید سولفوریک غلیظ در حمام یخ اضافه شد. بعد از آن ۶۰ گرم KMnO_4 به آرامی و با کنترل دما به سوسپانسیون اضافه شد و مخلوط حاصله به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۵ درجه سلسیوس هم زده شد. ۵۰ میلی‌لیتر از H_2O_2 ۳۰ درصد به مخلوط اضافه شد. محلول حاصله با ۵ لیتر HCl ، ۱۰ درصد شسته شد. برای جذب

در میان فتوکاتالیست‌های ناهمگن، استفاده از TiO_2 بسیار مورد توجه است (Wu et al., 2010). با این حال قرار گرفتن شکاف انرژی TiO_2 در ناحیه ماوراء بنفش، نیازمند صرف انرژی زیاد برای فعال کردن این نیمه‌هادی است به گونه‌ای که فعالیت آن در حضور نور مرئی امکان‌پذیر نیست (Padervand and Jalilian, 2020a). زیاد بودن سرعت ترکیب حاملان بار از معایب دیگر این نیمه‌هادی است (Jaiswal et al., 2016).

هدف از این پژوهش، سنتز، ساخت و کاربرد مواد نیمه‌رسانایی با شکاف انرژی کمتر از TiO_2 به عنوان فتوکاتالیست برای حذف آلاینده‌های آلی از آبهای سطحی بود. در این راستا نیمه‌هادی WO_3 انتخاب شد. مهم‌ترین مزیت نیمه‌هادی WO_3 این است که در شرایط عادی قدرت تخریب‌کنندگی زیادی دارد و باعث تبدیل مواد آلی به CO_2 می‌شود. به علاوه این فتوکاتالیست قابل دسترس است، سمیت کم و پایداری شیمیایی زیادی دارد. همچنین به دلیل کم بودن شکاف انرژی (۷،۲ eV) این نیمه‌هادی، می‌توان از نور خورشید به عنوان منبع تابش برای فعال‌سازی آن استفاده کرد (Adhikari et al., 2018). با این حال در نور مرئی، الکترون‌های تولید شده موجود در نوار هدایت WO_3 نمی‌توانند با کارایی بالایی رادیکال هیدروکسیل یا سوپراکسید تولید کنند. بنابراین استفاده جزئی از الکترون‌های تولید شده منجر به تجمع این الکترون‌ها بر روی سطح نیمه‌هادی WO_3 و در نتیجه افزایش سرعت باز ترکیب جفت‌های الکترون-حفره تولید شده می‌شود. همین عامل منجر به کاهش کارایی تخریب آلاینده‌ها با استفاده از این فتوکاتالیست می‌شود.

نظر به ویژگی‌های منحصر به فرد گرافن، در این پژوهش از این ماده برای رفع مشکل باز ترکیب حاملان بار و افزایش کارایی فتوکاتالیستی WO_3 استفاده شد. در این راستا استفاده از گرافن منجر به افزایش چشمگیر مساحت سطح کاتالیست شد. در عین حال برای افزایش قدرت اکسیدکنندگی، نیمه‌هادی WO_3 از نانوذرات پالادیم در غلظت بسیار کم به عنوان کاتالیست استفاده شد. از آنجایی که حالت اکسایش پالادیم در فعالیت کاتالیستی آن بسیار تأثیرگذار است و این موضوع در پژوهش‌های منتشر شده کمتر مورد توجه قرار گرفته است (Zhong et al., 2012)، حالت‌های اکسایش صفر و ۲+ بررسی شد. با توجه به اینکه در بیشتر پژوهش‌ها بدون توجه به تأثیر روش احیا بر عملکرد

¹ Merck

² Hummer



گرافن - WO_3 - پالادیم با درجه اکسایش +۲ بود که به صورت $PdO-WO_3-GR$ نمایش داده شد. برای به دست آوردن نانوکامپوزیت گرافن - WO_3 - پالادیم با حالت اکسایش صفر در فاز گازی، فتوکاتالیست حاصله به کوره با دمای ۲۵۰ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس منتقل شده و در مجاورت مخلوط گاز $Ar-H_2$ به مدت یک ساعت نانوکامپوزیت گرافن - WO_3 - پالادیم فلزی تهیه شد. فتوکاتالیست ساخته شده به صورت $Pd(H_2)WO_3-GR$ نمایش داده شد. برای به دست آوردن نانوکامپوزیت گرافن - WO_3 - پالادیم فلزی به روش شیمیایی، در ابتدا مقدار مشخصی از نانوکامپوزیت گرافن - WO_3 در محلول ۰/۰۱ مولار پالادیم کلراید دیسپرس شد و به مدت یک ساعت هم زده شد. در ادامه یون‌های پالادیم در مجاورت محلول $NaBH_4$ احیا شد. بعد از پایان واکنش رسوب حاصله توسط فرایند سانتریفیوژ چندین بار با آب دیونیزه شستشو داده شد و در آن خلأ در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. فتوکاتالیست ساخته شده به صورت $Pd(NaBH_4)WO_3-GR$ نمایش داده می‌شود.

۲-۳- شناسایی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده

مساحت سطح نانوکامپوزیت‌های ساخته شده از روی ایزوترم جذبی نیتروژن در دمای ۷۷ درجه سلسیوس در دستگاه BET^۱ مدل Belsorp اندازه‌گیری شد. الگوهای پراش اشعه ایکس^۲ نمونه‌ها با استفاده از دستگاه XRD مدل D4 X-Ray و تابش $K\alpha$ Cu با طول موج ۰/۱۵۴۰۶ نانومتر تهیه شد. تصاویر SEM نمونه‌ها با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ مدل XL30 گرفته شد. شکاف انرژی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتری انعکاسی^۴ مدل Avaspec-2048 به دست آمد. طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس^۵ برای بررسی حالت‌های شیمیایی نانو ساختارهای اکسید تنگستن مبتنی بر پایه اکسید گرافن در دستگاه XPS مدل (EA 10) BESTEC اندازه‌گیری شد. طیف مادون قرمز نمونه‌های با استفاده از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه^۶ مدل Perkin Elmer به دست آمد.

¹ Brunauer-Emmet- Teller (BET)

² X-Ray Diffraction (XRD)

³ Scanning Electron Microscope (SEM)

⁴ Diffuse Reflection Spectroscopy (DRS)

⁵ X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

⁶ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

اسید و رسانیدن pH محصول به ۴ تا ۵، محلول حاصله به توسط آب دیونیزه شده شسته شد و در نهایت برای حذف یون‌های موجود، محلول حاصله به مدت یک هفته دیالیز شد (Ghasemi et al., 2012).

۲-۲-۲- تهیه نانوریون‌های WO_3

برای تهیه نانوریون‌های WO_3 از روش حلال گرمایی استفاده شد. به این منظور ۸/۱۵ گرم از $NaWO_4$ در حجم مشخصی از آب دیونیزه حل شد. در حالی که محلول به شدت هم زده می‌شد، ۶/۳۰ گرم اگزالیک اسید به این محلول اضافه شد و بعد از حل شدن اگزالیک اسید حجم محلول به ۲۵۰ میلی‌لیتر رسانیده شد. محلول شفاف حاصله به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. در نهایت ۲۰ میلی‌لیتر از محلول را در اتوکلاو ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته و واکنش به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس کامل شد. محصول حاصله با سانتریفیوژ جمع‌آوری شده و چندین بار با آب دیونیزه تحت سانتریفیوژ شسته شد و در آن خلأ در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد.

۲-۲-۳- تهیه نانوکامپوزیت گرافن - WO_3

تحت هم زدن شدید، مقدار معینی از محلول ۱ گرم بر میلی‌لیتر گرافن اکساید قطره‌قطره به ۲۰ میلی‌لیتر از محلول اولیه WO_3 اضافه شد. سوسپانسیون فوق در اتوکلاو به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. بعد از پایان واکنش رسوب حاصله توسط فرایند سانتریفیوژ چندین بار با آب دیونیزه شستشو داده شد و در آن خلأ در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. فتوکاتالیست ساخته شده به صورت WO_3-GR نمایش داده می‌شود.

۲-۲-۴- تهیه نانوکامپوزیت گرافن - WO_3 - پالادیم

محلول ۰/۰۱ مولار پالادیم کلراید قطره‌قطره به محلول تهیه شده در مرحله قبل حاوی گرافن اکساید و WO_3 اضافه شد. سوسپانسیون حاصله به اتوکلاو ۱۰۰ میلی‌لیتر منتقل شده و در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۸ ساعت قرار داده شد. بعد از سرد شدن محلول حاصله با سانتریفیوژ جمع‌آوری شد و در آن خلأ خشک شد. محصول حاصله در این مرحله شامل نانوکامپوزیت



الگوهای اشعه ایکس بیانگر بلورینگی بالای نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، است. پیک مشخصه گرافن در طیف XRD مشاهده نشد. علت این امر پوشیده شدن این پیک توسط پیک WO_3 است (Zhao et al., 2019). مقایسه شدت پیک در حوالی 2θ درجه برای نمونه‌های دارای گرافن و بدون گرافن نشان‌دهنده مقدار این هم‌پوشانی بود. پیک‌های مربوط به پالادیم آلیش شده با شدت کم در نمونه‌ها دیده شد. پیک‌های ریز در 34° و 40° درجه مربوط به صفحات 101 و 111 پالادیم است (Kashyap et al., 2020).

از آنجایی که ذرات پالادیم، سایز در حد نانو دارند این پیک‌ها پهن هستند و همچنین چون مقدار کاتالیست استفاده شده به میزان خیلی کمی است این پیک‌ها در مقایسه با پیک‌های مربوط به نیمه‌هادی شدت زیادی ندارند.

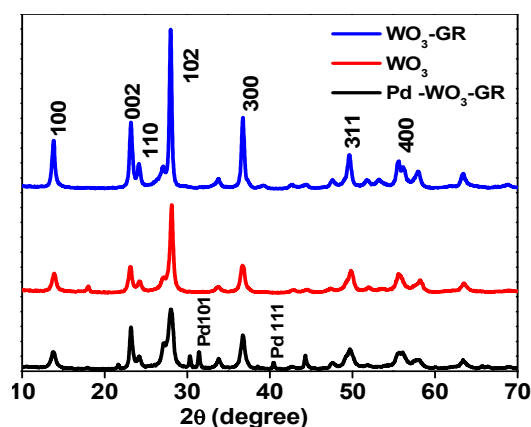


Fig. 2. XRD patterns of WO_3 , WO_3 -GR nanoparticles and Pd- WO_3 -GR composites

شکل ۲- الگوهای XRD کامپوزیت‌های اکسید تنگستن آلیش شده با پالادیم بر بستر گرافن

۲-۳- آنالیز SEM

تصاویر SEM نانوریون‌های WO_3 و نانوکامپوزیت‌های گرافن- WO_3 آلیش شده با نانوذرات پالادیم در شکل ۳ نشان داده شده است. تصاویر SEM نشان‌دهنده قرار گرفتن صفحات گرافنی در لابه‌لای ریون‌های WO_3 است. وجود گرافن اکساید در هنگام سنتز باعث ایجاد مورفولوژی‌های متفاوت برای نانوریون‌های WO_3 می‌شود. نمک استفاده شده در حین فرایند هیدروترمال نیز بر مورفولوژی نانوساختارهای WO_3 اثر می‌گذارد. تصاویر همچنین نشان‌دهنده توزیع یکنواخت نانوذرات پالادیم بر روی کامپوزیت ساخته شده است به گونه‌ای که در مقیاس اندازه‌گیری شده این ذرات

۲-۴- آزمایش‌های فتوکاتالیستی

فعالیت فتوکاتالیستی تمام نمونه‌های ساخته شده شامل نانوریون‌های WO_3 ، نانوکامپوزیت گرافن- WO_3 و نانوکامپوزیت گرافن- WO_3 -پالادیم (با عدد اکسایش $+2$ و صفر) تمام آزمایش‌های فتوکاتالیستی در محفظه مجهز به یک لامپ (۱۲۵ W) و یک راکتور پیرکس متصل به یک ترموستات برای ثابت نگه داشتن دمای محلول درون راکتور انجام شد (شکل ۱).

محلول آلاینده با غلظت موردنظر تهیه و در داخل راکتور ریخته شد و مقدار معینی از فتوکاتالیست‌های تهیه شده در حالی که محلول آلاینده به هم زده می‌شد به راکتور اضافه شد. بعد از ۱۵ دقیقه به هم خوردن محلول در تاریکی، لامپ روشن شد. در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه نمونه‌ها در داخل ساتریفوز با سرعت 10000 rpm به مدت ۱۰ دقیقه گذاشته شدند و غلظت مقدار آلاینده باقیمانده در λ_{max} رنگ آلاینده به کمک دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین شد. بازده فرایند فتوکاتالیستی بعد از هر بار نمونه‌گیری تعیین شد.

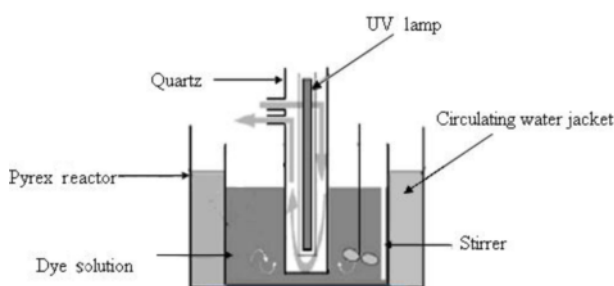


Fig. 1. Scheme of reactor used to measure photocatalytic parameters

شکل ۱- طرح راکتور استفاده شده در اندازه‌گیری پارامترهای فتوکاتالیستی

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی الگوهای XRD

الگوهای اشعه ایکس نانوکامپوزیت‌های گرافن- WO_3 -پالادیم تهیه شده به روش حلال گرمایی در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که از الگوهای اشعه ایکس مشخص است، همه نمونه‌های ساخته شده دارای پیک مربوط به WO_3 با فاز هگزاگونال با شماره کارت (JCPDS:02-087) هستند و پیک مربوط به ناخالصی مشاهده نمی‌شود (Chen et al., 2018). وجود پیک‌های تیز در

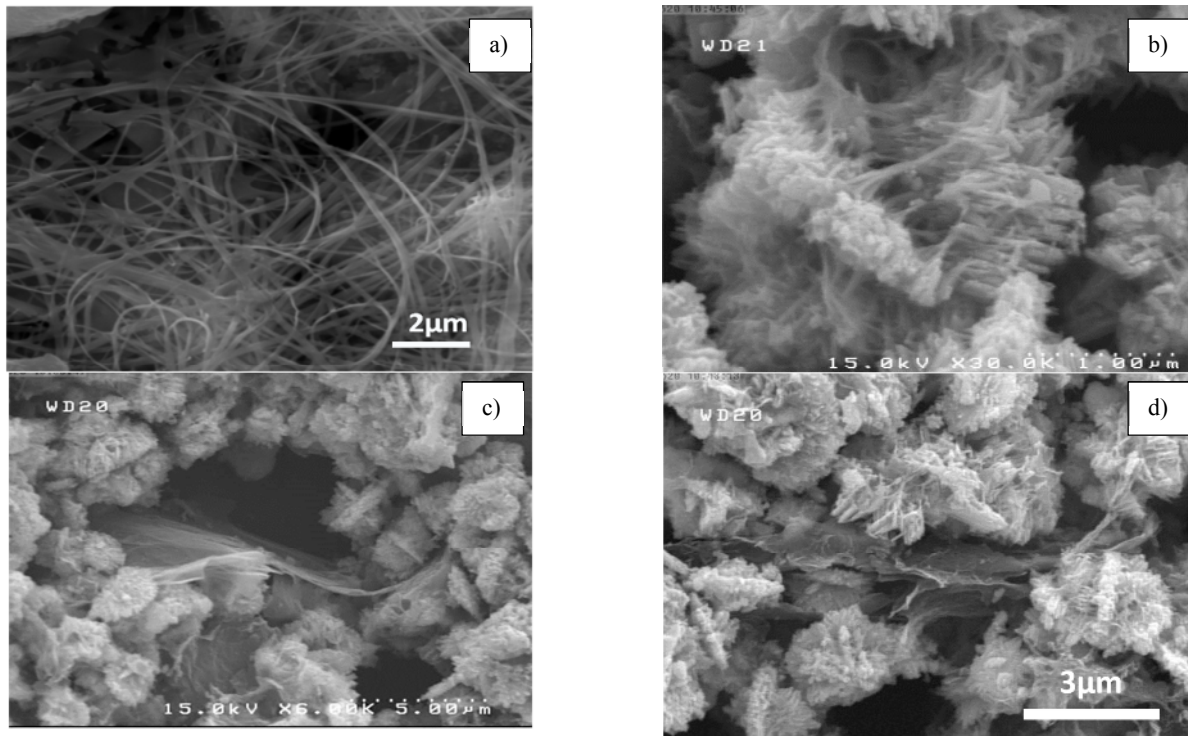


Fig. 3. SEM images of the a) WO_3 nanoribbons, b) WO_3 -GR composite, c) and d) Pd- WO_3 -GR composites

شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی (a) نانوریبون های WO_3 ، (b) نانوکامپوزیت های گرافن- WO_3 .

(c) و (d) نانوکامپوزیت های گرافن- WO_3 -پالادیم

نشان می دهد احیا یا عدم احیای پالادیم بر مساحت سطح مؤثر است. پالادیم فلزی، مساحت سطح بیشتری از Pd^{2+} دارد. در اینجا از دو شیوه متفاوت برای احیا و تبدیل Pd^{2+} به Pd^0 استفاده شد. در روش اول احیا تحت گاز هیدروژن و دمای ۲۰۰ درجه انجام شد. اما در روش دوم از سدیم بور هیدرید برای احیای یون های پالادیم به پالادیم فلزی استفاده شد. همان گونه که نتایج نشان می دهد بهترین نتیجه از احیا توسط هیدروژن به دست آمد. نتایج به این صورت قابل تحلیل است که افزایش سدیم بور هیدرید منجر به کلوخه شدن صفحات گرافن می شود که این مسئله باعث کاهش مساحت سطح نانوکامپوزیت گرافن- WO_3 می شود.

۳-۴- XPS

شکل ۶ طیف های XPS مربوط به C(1s) را در گرافن اکساید و نانوکامپوزیت های گرافن- WO_3 با فلز پالادیم احیا شده تحت گاز هیدروژن نشان می دهد. شکل ۶-a طیف XPS گرافن اکساید است. قبل از احیای گرافن اکساید سه نوع پیک مشاهده می شود.

قابل مشاهده نیستند.

۳-۳- آنالیز تخلخل سنجی BET

به منظور بررسی مساحت سطح فتوکاتالیست های ساخته شده در شرایط مختلف آنالیز تخلخل سنجی BET در شرایط مختلف انجام شد. شکل ۴ منحنی های جذب و واجذب آنالیز BET را نشان می دهد. تأثیر پالادیم و گرافن بر روی مساحت سطح، نانوریبون های WO_3 در شکل ۵ نشان داده شده است. مساحت سطح نانوکامپوزیت WO_3 -GR بیشتر از WO_3 خالص است. بالاتر بودن مساحت سطح این نانوکامپوزیت مربوط به ساختار ویژه گرافن اکساید است که مساحت سطح زیادی را برای قرار گرفتن نانوریبون های WO_3 فراهم می کند (Ismail et al., 2018).

از سوی دیگر توزیع یکنواخت نانوریبون های WO_3 در دو طرف صفحات گرافنی مانع از چسبیدن این صفحات بعد از احیا شدن می شود. با وارد کردن پالادیم به ساختار نانوکامپوزیت مساحت سطح افزایش می یابد. همان گونه که نتایج آنالیز سطح



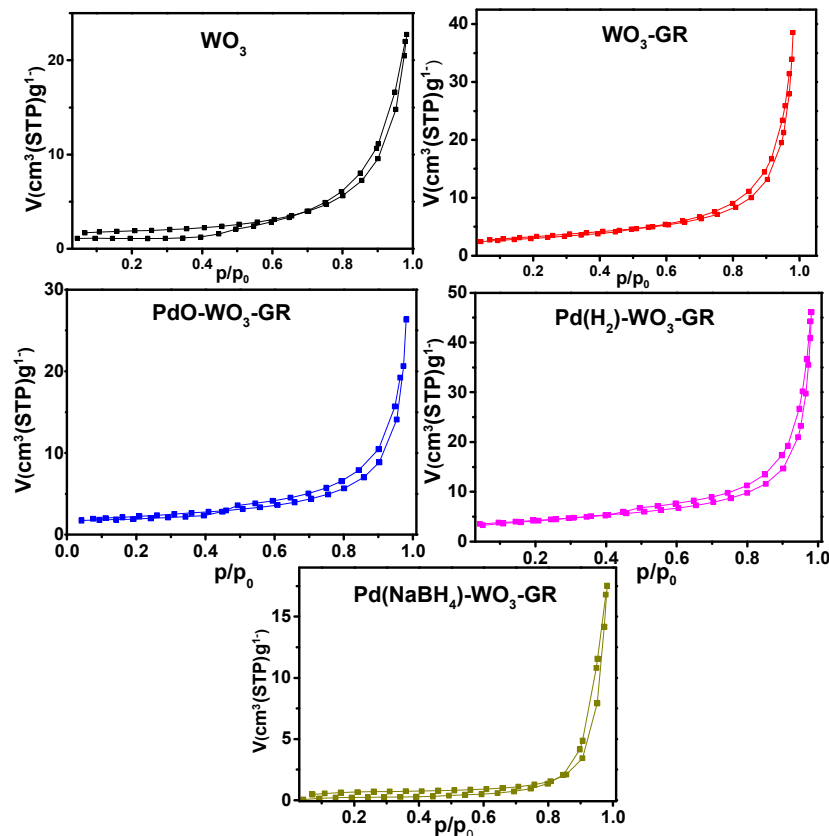


Fig. 4. Adsorption and desorption isotherms of WO_3 , WO_3 -GR nanoparticles and Pd based WO_3 -GR composites

شکل ۴- ایزوترم‌های جذب و واجذب کامپوزیت‌های اکسید تنگستن آلیس شده با پالادیم بر بستر گرافن

است. پیک در ناحیه $1/287$ الکترون ولت مربوط به پیوند گروه‌های عاملی $C=O$ و $O=C-OH$ است (Chen et al., 2018). همان طور که شکل ۶-b مشخص است بعد از احیای گرافن اکساید توسط نانوریبون‌های WO_3 شدت پیک‌های $C=O$ و $O=C-OH$ به نحو چشمگیری کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده تشکیل نانوکامپوزیت گرافن- WO_3 است. میزان کاهش در پیک مربوط به گروه $C=O$ بیشتر است که بیانگر احیای آسان‌تر گروه کربونیل است. همچنین پیک در 284 الکترون ولت تشکیل پیوند $W-C$ را که نشانه تشکیل Pd نانوکامپوزیت است تأیید می‌کند. شکل ۵-c طیف را برای نمونه دوپ شده با Pd نشان می‌دهد. این طیف دو قله در انرژی‌های اتصال 335 eV و $340/4$ eV دارد که به ترتیب مربوط به $Pd(3d_{5/2})$ و $Pd(3d_{3/2})$ است (Yang et al., 2014).

۳-۵- آنالیز DRS

تأثیر افزایش گرافن و نانوذرات پالادیم بر میزان جذب نور

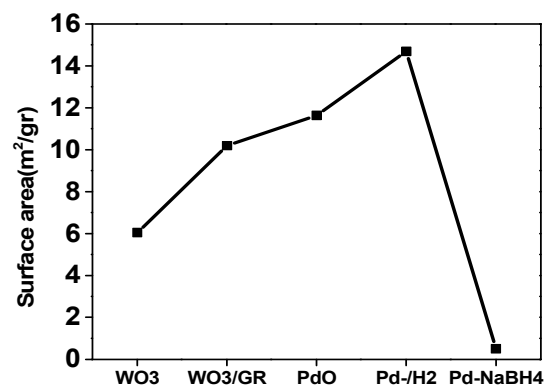


Fig. 5. The effect of graphene and Pd reduction methods on the surface area of WO_3 nanoribbons

شکل ۵- تأثیر گرافن و روش احیای پالادیم بر روی مساحت سطح نانوریبون‌های WO_3

پیک در ناحیه $8/284$ تا 285 الکترون ولت مربوط به پیوندهای $C-C$ ، $C-H$ و $C=C$ است. پیک در ناحیه $1/286$ الکترون ولت مربوط به پیوند $C-O$ گروه‌های عاملی اپوکسی و هیدروکسیل



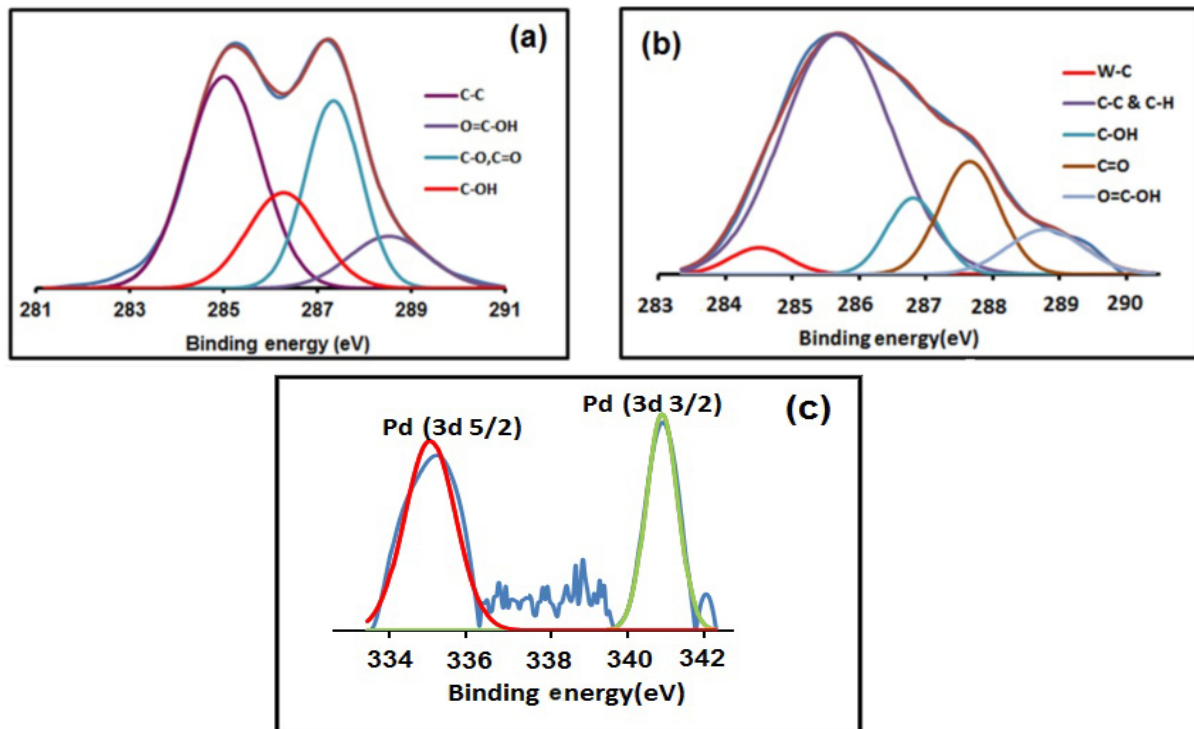


Fig. 6. C(1s) XPS spectra for a) graphene oxide sheets, b) Pd(H₂)-WO₃-GR nanocomposite and c) XPS core levels of Pd(3d) peaks for Pd(H₂)-WO₃-GR nanocomposite

شکل ۶- طیف‌های XPS مربوط به (a C(1s) به گرافن اکساید، (b) نانوکامپوزیت‌های گرافن-WO₃-پالادیم و (c) طیف XPS مربوط به تراز 3d پالادیم

است. n برای نیمه‌رسانا با شکاف انرژی مستقیم ۰/۵ و برای نیمه‌رسانا با شکاف انرژی غیرمستقیم ۲ است (Mathankumar et al., 2020).

نتایج به دست آمده در جدول ۱ آورده شده است. همان طور که ملاحظه می‌شود افزایش گرافن به ساختار منجر به تغییر جزئی در شکاف انرژی می‌شود.

بیشترین تأثیر گرافن بر مساحت سطح این نیمه‌هادی است. همان طور که قبلاً اشاره شد در این پژوهش نمونه‌های نیمه‌هادی حاوی نانوذرات پالادیم با حالت‌های اکسایش متفاوت سنتز شدند. در PdO-WO₃-GR، عمل احیای نانوذرات پالادیم انجام نشد. در نمونه Pd(H₂)WO₃-GR احیای نانوذرات تحت گاز هیدروژن انجام شد و در نمونه Pd(NaBH₄)-WO₃-GR عمل احیا توسط سدیم بور هیدرات انجام شد. همان طور که نتایج جدول نشان می‌دهد بیشترین جابه‌جایی شکاف انرژی مربوط به نانوکامپوزیت احیا شده با گاز هیدروژن است.

نانوریون‌های WO₃ در شکل ۷-a نشان داده شده است. همان طور که نتایج نشان می‌دهد، شدت جذب نور در نمونه‌های دارای گرافن به‌طور قابل توجهی بیشتر از WO₃ خالص است. WO₃ یک نیمه‌رسانا با شکاف انرژی غیرمستقیم است. همان طور که در شکل ۷-b نشان داده شده است، نوار ظرفیت این نیمه‌رسانا از اوربیتال‌های 2p اکسیژن و نوار هدایت از اوربیتال‌های 5d تنگستن تشکیل شده است. شکاف انرژی حاصله در محدوده‌ای از انرژی قرار دارد که تحت نور مرئی حامل‌های بار تشکیل می‌شوند، اما سرعت باز ترکیب بالای حامل‌های تشکیل شده منجر به کاهش فعالیت فتوکاتالیستی WO₃ می‌شود (Xue et al., 2019).

طیف جذبی مربوط به انتقال O²⁻ → W⁶⁺ است و به انتقال الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت WO₃ نسبت داده می‌شود. می‌توان با استفاده از معادله $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$ شکاف انرژی WO₃ را به دست آورد (Padervand et al., 2021). در اینجا α ضریب جذب، ν فرکانس نور، A ثابت تناسب و E_g شکاف انرژی



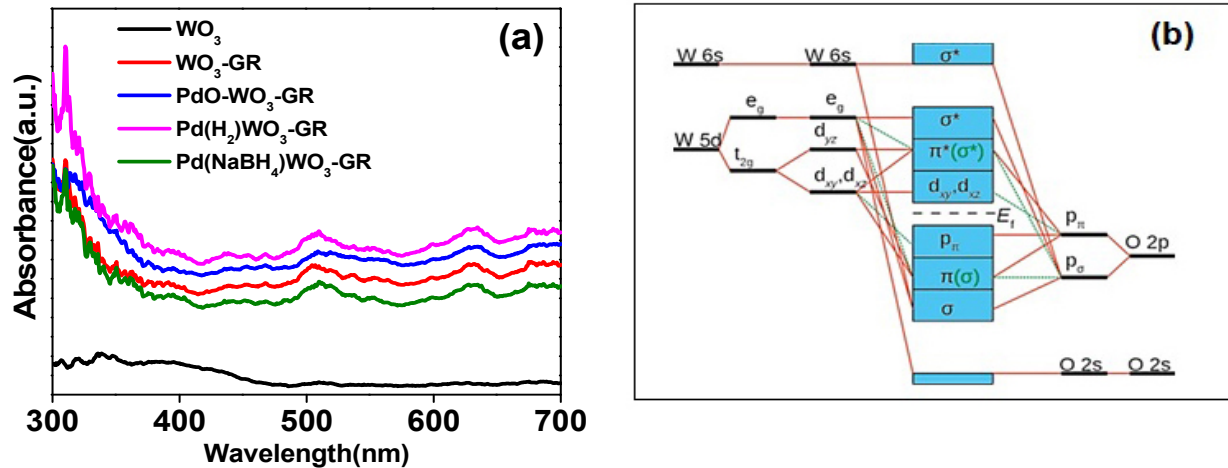


Fig. 7. Diffuse reflectance spectra of a) WO_3 and WO_3 -GR and Pd- WO_3 -GR reduced with the different procedures, b) the formation of Valance band and Conduction band of WO_3

شکل ۷-ا) DRS WO_3 ، WO_3 -GR و Pd- WO_3 -GR احیا شده به روش‌های مختلف و

(b) نحوه تشکیل نوارهای هدایت و ظرفیت در WO_3

جدول ۱- تاثیر گرافن و نانوذرات پالادیم بر شکاف انرژی نانوریبون‌های WO_3

Table 1. The effect of graphene and Pd nanoparticles on the bandgap of WO_3 nanoribbons

Catalyst	WO_3	WO_3 -GR	PdO- WO_3 -GR	Pd(H_2)- WO_3 -GR	Pd(NaBH_4)- WO_3 -GR
E_g (eV)	2.80	2.65	2.5	2.48	2.60

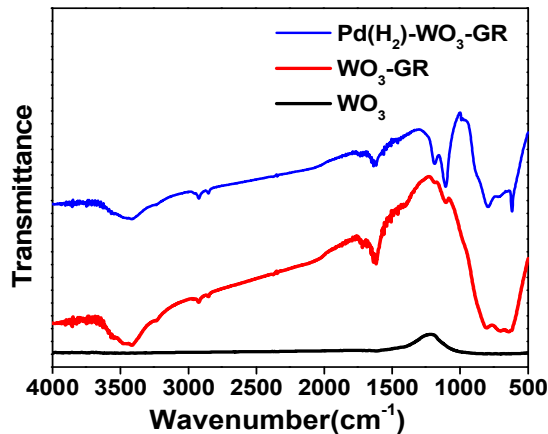


Fig. 8. FTIR spectrum of WO_3 and WO_3 -GR and Pd(H_2)- WO_3 -GR

شکل ۸- طیف‌های FTIR نانوکامپوزیت‌های WO_3 آلیاژ شده با پالادیم بر بستر گرافن

فلزی را از طریق آنالیز FTIR ناممکن ساخته است. از سوی دیگر پوشیده شدن طیف خمشی این نانوذرات با طیف مربوط به WO_3 می‌تواند عامل دیگر عدم شناسایی این نانوذرات باشد (Sharma et al., 2017)

۳-۶- آنالیز FTIR نانوکامپوزیت‌های سنتز شده

طیف‌های FTIR نانوکامپوزیت‌های WO_3 آلیاژ شده با پالادیم بر بستر گرافن در شکل ۸ نشان داده شده است. پیک‌های در ناحیه 3200 cm^{-1} مربوط به گروه‌های OH سطح و ملکول‌های آب جذب شده توسط نانوذرات است. پیک‌های جذبی در ناحیه 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات اسکلتی صفحات گرافنی هستند که مربوط به پیوندهای C=C و O-C موجود در صفحات گرافنی هستند. حذف پیک‌های C-O مربوط به گروه‌های اپوکسی و الکوکسی در ناحیه 1000 cm^{-1} و 1200 cm^{-1} احیای گرافن اکساید به گرافن را تأیید می‌کند (Qin et al., 2019).

پیک‌های پهن در ناحیه زیر 1000 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای W-O-W است. تغییر محل این پیک و باریک شدن محدوده این پیک در نانوکامپوزیت‌های ساخته شده ممکن است به دلیل انتقالات فازی از ارتورومبیک به هگزگونال باشد. پیک مربوط به پالادیم در طیف‌های FTIR قابل تشخیص نیست، چون غلظت این فلز در سطح نانوکامپوزیت کم است و از طرفی پخش شدن ذرات فلزی روی نانوکامپوزیت شناسایی نانوذرات

دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس انجام شد. اما در روش دوم از سدیم بور هیدرید برای احیای یون‌های پالادیم به پالادیم فلزی استفاده شد. همان‌گونه که شکل نشان می‌دهد فتوکاتالیست احیا شده در مجاورت هیدروژن بیشترین فعالیت فتوکاتالیستی را دارد. در عوض فتوکاتالیست احیا شده در مجاورت سدیم بور هیدرید، فعالیت کمتری نسبت به کامپوزیت نانوکامپوزیت‌های گرافن- WO_3 دارد.

نتایج به این صورت قابل تحلیل است که افزایش سدیم بور هیدرید منجر به کلوخه شدن صفحات گرافن می‌شود که این مسئله باعث کاهش مساحت سطح نانوکامپوزیت گرافن- WO_3 می‌شود، از این رو کارایی تخریب این فتوکاتالیست به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. سرعت تخریب رنگ نساجی در حضور نانوکامپوزیت‌های WO_3 -گرافن با و بدون پالادیم در شکل ۹-b نشان داده شده است. نتایج نشان‌دهنده این است که نانوکامپوزیت گرافن- WO_3 حاوی پالادیم احیا شده در مجاورت گاز H_2 در مقایسه با سایر نمونه‌ها بیشترین سرعت تخریب رنگ برابر با 10^{-3} min^{-1} است. این نانوکامپوزیت با داشتن پروسته بیشتر و مساحت سطح بالا، جذب مولکول‌های واکنش‌دهنده رنگ را روی سایت‌های فعال سطح آسان می‌سازد که همین عامل سرعت تخریب آلاینده جذب شده روی سطح فتوکاتالیست را تا حدی زیادی افزایش می‌دهد (Padervand et al., 2019).

احیای شیمیایی یون‌های پالادیم منجر به کاهش سرعت تخریب تا 10^{-3} min^{-1} می‌شود. شکل ۱۰ مسیر انتقال الکترون و حفره تولید شده را در جریان تخریب فتوکاتالیستی نشان می‌دهد. در جریان این فرایند، گرافن به‌عنوان پذیرنده الکترون مانع از ترکیب الکترون حفره می‌شود ساختار یک بعدی نانوریون‌های WO_3 مسیره‌های الکترونی ممکن بیشتری را بین WO_3 و صفحات گرافنی ایجاد می‌کند که باعث ایجاد سایت‌های فعال بیشتری برای تخریب رنگ هم در روی سطح گرافن و هم روی سطح WO_3 می‌شود.

بنابراین نانوکامپوزیت‌های گرافن- WO_3 فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری در مقایسه با WO_3 خالص از خود نشان می‌دهند. افزایش نانوذرات پالادیم با جلوگیری از ترکیب حاملان بار باعث افزایش مسیره‌های الکترونی و در نهایت تسهیل این انتقال می‌شود. جابه‌جایی طول موج جذبی WO_3 به طول موج‌های بلندتر در

۳-۷- فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های آلاینده شده با پالادیم بر بستر گرافن در تخریب آلاینده‌ها

تأثیر گرافن و نانوذرات پالادیم بر فعالیت فتوکاتالیستی نانوریون‌های WO_3 در شکل ۹-a نشان داده شده است. آزمایش‌های تحت نور مرئی انجام شده و در هر مورد کارایی تخریب برای رنگ نساجی آبی-اسید ۹۲ محاسبه شده است. نانوکامپوزیت WO_3 -GR با کارایی تخریب ۲۸ درصد، فعالیت بیشتری از WO_3 خالص (۶ درصد) دارد. گرافن به‌عنوان یک ماده حساس‌کننده به نور باعث افزایش میزان جذب نور می‌شود. از سوی دیگر با وجود سیستم π مزدوج وسیع در گرافن، برهم‌کنش بین مولکول‌های رنگ و گروه‌های عاملی موجود در سطح گرافن منجر به افزایش ظرفیت جذب نانوکامپوزیت‌های دارای گرافن می‌شود. همچنین گرافن نحوه انتقال الکترون‌های تولید شده توسط منبع نوری و شرکت آنها را در فرایند تخریب را تسهیل می‌کند. این موضوع را می‌توان از طریق ساختار الکترونی گرافن و WO_3 توضیح داد.

بر اساس پژوهش‌های انجام شده موقعیت باند ظرفیت و باند هدایت WO_3 در $3/1$ الکترون‌ولت و $0/3$ الکترون‌ولت قرار دارد (Mardare and Hassel, 2019). به دلیل اثرات کوانتومی اثر ذره موقعیت باند ظرفیت و باند هدایت نانوریون‌های WO_3 نیز در همین محدوده قرار دارد. از سوی دیگر تابع کار گرافن در $4/66$ - الکترون‌ولت است. به دلیل موقعیت باند هدایت ریون‌های WO_3 انتقال الکترون از نیمه‌هادی WO_3 به گرافن است. در بین نانوکامپوزیت‌های دارای پالادیم بیشترین فعالیت تخریب مربوط به نانوکامپوزیت $Pd(H_2)-WO_3-GR$ برابر با ۶۰ درصد است. همچنین کارایی تخریب $PdO-WO_3-GR$ در حدود ۴۷ درصد بوده که کمتر از نمونه $Pd(H_2)-WO_3-GR$ است.

کمترین کارایی تخریب (۱۹ درصد) نیز مربوط به نانوکامپوزیت $Pd(NaBH_4)-WO_3-GR$ است که حتی کمتر از نانوکامپوزیت WO_3-GR است. فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های WO_3 -گرافن دارای پالادیم برای تخریب رنگ نساجی آبی-اسید ۹۲ تا حدود زیادی به درجه اکسایش پالادیم و احیا یا عدم احیای نانوذرات پالادیم بستگی دارد. همان‌طور که قبلاً هم اشاره شد در اینجا از دو شیوه متفاوت برای احیا و تبدیل Pd^{2+} به Pd^0 استفاده شد. در روش اول احیا تحت گاز هیدروژن و



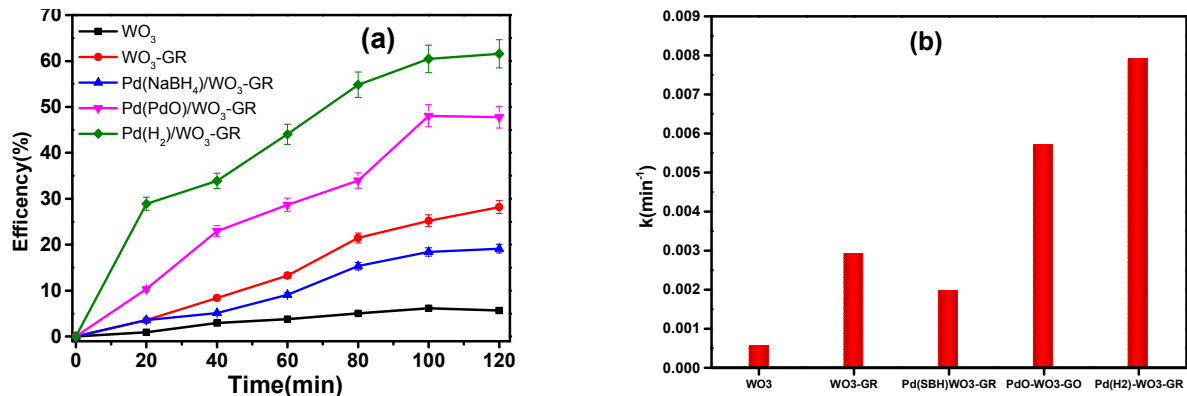


Fig. 9. Effect of graphene and Pd nanoparticles on a) photocatalytic activity, b) constant rate of WO₃ nanoribbons
شکل ۹- تاثیر گرافن و نانوذرات پالادیم بر (a) فعالیت فتوکاتالیزوری و (b) ثابت سرعت نانوریبون های WO₃

(L.mmol⁻¹) و t زمان تابش دهی است. زمانی که غلظت اولیه واکنش دهنده کم و در حد میلی مولار باشد، معادله ۱ را می توان به صورت معادله شبه درجه اول در آورد (معادلات ۲ و ۳)

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kKt = k_{app}t \quad (2)$$

$$C_t = C_0 e^{-k_{app}t} \quad (3)$$

بنابراین با رسم $\ln(C_0/C)$ بر حسب t ثابت سرعت ظاهری واکنش تخریب به دست آمد. نتایج آزمایش ها نشان داد که تخریب آلاینده در واکنش فتوکاتالیستی حاضر نیز از سینتیک شبه درجه اول تبعیت می کند. برای اثبات این موضوع برای فتوکاتالیست ساخته شده در این پژوهش، مدل های سینتیکی شبه مرتبه صفر و شبه مرتبه اول و دوم (Chiron et al., 2003) برای داده های تجربی به دست آمده از فتوکاتالیست نانوکامپوزیت گرافن-WO₃ حاوی پالادیم احیا شده در مجاورت گاز H₂ در قالب معادلات ۴ تا ۶ ارائه شدند

$$C = C_0 - k_0 t \quad (4)$$

$$\ln(C) = \ln(C_0) - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (6)$$

که در آنها

C و C₀ به ترتیب غلظت در زمان t و زمان شروع واکنش هستند. k₀ (mmol/ml.min)، k₁ (min⁻¹) و k₂ (ml/mmol.min) به ترتیب ثابت سرعت شبه مرتبه صفر، اول و دوم هستند. برای تعیین میزان

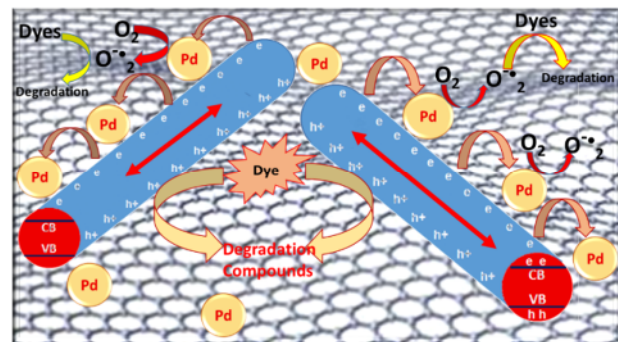


Fig. 10. Proposed mechanism of AB92 degradation by Pd(H₂)-WO₃-GR nanocomposites

شکل ۱۰- مکانیسم پیشنهادی تخریب رنگ نساجی آبی-اسید ۹۲ در سطح نانوکامپوزیت های WO₃-گرافن-پالادیم

نانوکامپوزیت های دارای پالادیم تأییدکننده این پدیده است (Zeng et al., 2017).

۳-۸- مطالعه سینتیکی تخریب رنگ نساجی آبی-اسید ۹۲

سرعت تخریب اکسیداسیون فتوکاتالیستی اکثر آلاینده ها از مدل سینتیکی لانگمیر-هینشلود که در معادله ۱ نشان داده شده است، تبعیت می کند (Nosaka and Nosaka, 2018)

$$r = \frac{dc}{dt} = \frac{kKc}{1+Kc} \quad (1)$$

که در آن

r سرعت اکسیداسیون واکنشگر (mol⁻¹.s⁻¹)، k ثابت سرعت واکنش، c غلظت واکنشگر (mmol⁻¹)، K ضریب جذب واکنشگر



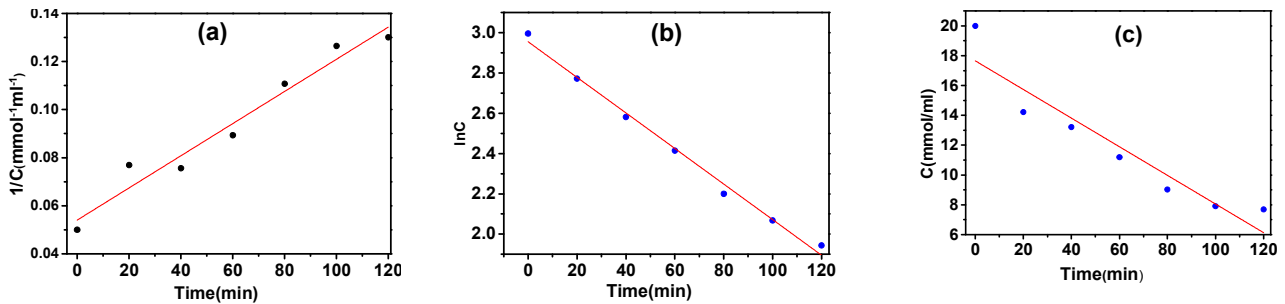


Fig. 11. Investigation of degradation kinetics of acid blue 92 textile dye on Pd (H₂)-WO₃-GR photocatalyst using a) second order, b) first order and c) zero order reaction

شکل ۱۱- بررسی سینتیک تخریب رنگ نساجی آبی-اسید ۹۲ بر روی فتوکاتالیست Pd(H₂)-WO₃-GR با استفاده از معادلات سینتیکی (a) درجه دوم، (b) درجه اول و (c) درجه صفر

جدول ۲- ثابت سرعت و ضریب تعیین واکنش‌های شبه‌درجه دوم، اول و صفر برای تخریب

رنگ نساجی آبی-اسید ۹۲ بر روی فتوکاتالیست Pd(H₂)-WO₃-GR

Table 2. Rate constant and correlation coefficient of second, first and zero order reactions for degradation of blue-acid 92 textile dye on Pd (H₂)-WO₃-GR photocatalyst

Zero order reaction		First order reaction		Second order reaction	
k ₀ (mmol/ml min)	R ²	k ₁ (1/min)	R ²	k ₂ (ml/mmol.min)	R ²
0.096	0.875	0.0081	0.991	6.69×10 ⁻⁴	0.951

الکترونی، مساحت سطح و مورفولوژی کاتالیزور، از تکنیک‌های پراش اشعه ایکس، DRS، BET و SEM استفاده شد. نتایج نشان داد که افزایش پالادیم در ساختار تنگستن دی‌اکسید باعث کوچک شدن اندازه ذرات، بزرگ شدن مساحت سطح کاتالیزور و جابه‌جا شدن طول موج جذبی تنگستن دی‌اکسید به سمت طول موج‌های بلندتر می‌شود. همچنین تأثیر افزایش گرافن و نانوذرات پالادیم بر فعالیت فتوکاتالیستی تنگستن دی‌اکسید بررسی شد.

ملاحظه شد که با افزایش گرافن سرعت واکنش افزایش می‌یابد. نانوکامپوزیت‌های بر پایه گرافن در مقایسه نمونه خالص، مساحت سطح بیشتر و فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری داشتند. علت این امر به ساختار الکترونی منحصربه‌فرد گرافن نسبت داده شد که به‌عنوان پذیرنده الکترون عمل کرده و منجر به جدایی حاملان بار می‌شود و از سوی دیگر با داشتن مساحت سطح بالا منجر به افزایش میزان آلاینده جذب شده روی سطح کاتالیست شد. نانوذرات پالادیم به دلیل داشتن خاصیت کاتالیستی منجر به افزایش تخریب آلاینده رنگ بر روی سطح فتوکاتالیست شدند. همچنین مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه صفر، اول و دوم به‌منظور بررسی

انطباق داده‌های تجربی به‌دست آمده برای نانوکامپوزیت گرافن-WO₃ حاوی پالادیم احیا شده در مجاورت گاز H₂ با هر یک از معادلات ۴ تا ۶ از رگرسیون خطی استفاده شد و در هر مورد ثابت سرعت و مقدار ضریب تعیین (R²) محاسبه شد. نمودارهای انطباق در شکل ۱۱ و نتایج در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد مقدار ضریب تعیین R² برای معادله شبه‌درجه اول بیشترین مقدار را دارد و نشان‌دهنده این نکته است که تخریب رنگ نساجی آبی-اسید ۹۲ بر روی فتوکاتالیست مزبور از سینتیک شبه‌درجه اول تبعیت می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش با هدف بهبود کارایی فتوکاتالیستی نانوریون‌های WO₃ از طریق کاهش شکاف انرژی و کاهش بازترکیب الکترون-حفره انجام شد. به‌این منظور از خاصیت الکترونیکی گرافن و کاتالیستی نانوذرات پالادیم بهره گرفته شد. برای تهیه نانوریون‌های WO₃ بر بستر گرافن از روش هیدروترمال استفاده شد. به‌منظور بررسی تأثیر گرافن و نانوذرات پالادیم بر ساختار



۵- قدردانی

نویسندگان پژوهش از دانشگاه صنعتی شریف به خاطر کمک‌های مادی و معنوی در انجام پروژه قدردانی می‌کنند.

سینتیک واکنش استفاده شد و در هر مورد ضریب تعیین محاسبه شد. نتایج حاصله از تطابق داده‌های تجربی با معادلات بیان شده نشان داد که سینتیک تخریب رنگ مطابق با مدل لانگمیر-هینشلود، مکانیسم شبه‌درجه اول دارد.

References

- Adhikari, S., Chandra, K. S., Kim, D. H., Madras, G. & Sarkar, D. 2018. Understanding the morphological effects of WO_3 photocatalysts for the degradation of organic pollutants. *Advanced Powder Technology*, 29, 1591-1600.
- Backhaus-Ricoult, M., Rustad, J., Moore, L., Smith, C. & Brown, J. 2014. Semiconducting large bandgap oxides as potential thermoelectric materials for high-temperature power generation? *Applied Physics A*, 116, 433-470.
- Chen, M., Zou, L., Zhang, Z., Shen, J., Li, D., Zong, Q., et al. 2018. Tandem gasochromic-Pd- WO_3 /graphene/Si device for room-temperature high-performance optoelectronic hydrogen sensors. *Carbon*, 130, 281-287.
- Chiron, N., Guilet, R. & Deydier, E. 2003. Adsorption of Cu (II) and Pb (II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. *Water Research*, 37, 3079-3086.
- Di Paola, A., Bellardita, M., Palmisano, L., Barbieriková, Z. & Brezová, V. 2014. Influence of crystallinity and OH surface density on the photocatalytic activity of TiO_2 powders. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 273, 59-67.
- Garrido-Cardenas, J. A., Esteban-García, B., Agüera, A., Sánchez-Pérez, J. A. & Manzano-Agugliaro, F. 2020. Wastewater treatment by advanced oxidation process and their worldwide research trends. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(1), 170.
- Geim, A. K. 2009. Graphene: status and prospects. *Science*, 324, 1530-1534.
- Ghasemi, S., Setayesh, S. R., Habibi-Yangjeh, A., Hormozi-Nezhad, M. & Gholami, M. 2012. Assembly of CeO_2 - TiO_2 nanoparticles prepared in room temperature ionic liquid on graphene nanosheets for photocatalytic degradation of pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 199, 170-178.
- Güy, N. 2020. Directional transfer of photocarriers on CdS/g- C_3N_4 heterojunction modified with Pd as a cocatalyst for synergistically enhanced photocatalytic hydrogen production. *Applied Surface Science*, 522, 146442.
- Ismail, A. A., Faisal, M. & Al-Haddad, A. 2018. Mesoporous WO_3 -graphene photocatalyst for photocatalytic degradation of Methylene Blue dye under visible light illumination. *Journal of Environmental Sciences*, 66, 328-337.
- Jaiswal, R., Patel, N., Dashora, A., Fernandes, R., Yadav, M., Edla, R., et al. 2016. Efficient Co-B-codoped TiO_2 photocatalyst for degradation of organic water pollutant under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 183, 242-253.
- Kaplan, A., Yuan, Z., Benck, J. D., Rajan, A. G., Chu, X. S., Wang, Q. H., et al. 2017. Current and future directions in electron transfer chemistry of graphene. *Chemical Society Reviews*, 46, 4530-4571.



- Karthikeyan, C., Arunachalam, P., Ramachandran, K., Al-Mayouf, A. M. & Karuppuchamy, S. 2020. Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 828, 154281.
- Kashyap, A., Sinha, S., Barman, P. B. & Hazra, S. K. 2020. Nano layers of 2D graphene versus graphene oxides for sensing hydrogen gas. *Multilayer Thin Films: Versatile Applications for Materials Engineering*, 173.
- Konstantinou, I. K. & Albanis, T. A. 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 1-14.
- Kumar, A., Srivastava, N. K. & Gera, P. 2021. Removal of color from pulp and paper mill wastewater-methods and techniques-a review. *Journal of Environmental Management*, 298, 113527.
- Mardare, C. C. & Hassel, A. W. 2019. Review on the versatility of tungsten oxide coatings. *Physica Status Solidi (a)*, 216, 1900047.
- Mathankumar, G., Bharathi, P., Mohan, M. K., Harish, S., Navaneethan, M., Archana, J., et al. 2020. Synthesis and functional properties of nanostructured Gd-doped WO₃/TiO₂ composites for sensing applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 105, 104732.
- Nishanthi, S. T., Iyyapushpam, S., Sundarakannan, B., Subramanian, E. & Pathinettam Padiyan, D. 2014. Inter-relationship between extent of anatase crystalline phase and photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes prepared by anodization and annealing method. *Separation and Purification Technology*, 131, 102-107.
- Nosaka, Y. & Nosaka, A. Y. 2018. Langmuir–hinshelwood and light-Intensity dependence analyses of photocatalytic oxidation rates by two-dimensional-ladder kinetic simulation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 28748-28756.
- Padervand, M., Ghasemi, S., Hajiahmadi, S. & Wang, C. 2021. K₄Nb₆O₁₇/Fe₃N/α-Fe₂O₃/C₃N₄ as an enhanced visible light-driven quaternary photocatalyst for acetamiprid photodegradation, CO₂ reduction, and cancer cells treatment. *Applied Surface Science*, 544, 148939.
- Padervand, M., Gholami, K., Salari, H. & Vosoughi, M. 2019. Rapid H₂O₂-promoted oxidation of anazolene sodium over the [BMIM]PF₆/Pt/γ-Al₂O₃ nanocatalyst. *Journal of Nanostructures*, 9, 489-497.
- Padervand, M. & Jalilian, E. 2020a. Accelerated photochemical degradation of acetamiprid insecticide over the Ag/AgBr nanospheres under visible light. *Journal of Water and Wastewater*, 31(2), 16-23. (In Persian)
- Padervand, M. & Jalilian, E. 2020b. Sheet-like binary AgBr-Bi₂₄Br₁₀₀31 with enhanced photocatalytic activity under visible light. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 38(4), 77-83. (In Persian)
- Padervand, M., Reza Elahifard, M., Vatan Meidanshahi, R., Ghasemi, S., Haghghi, S. & Reza Gholami, M. 2012. Investigation of the antibacterial and photocatalytic properties of the zeolitic nanosized AgBr/TiO₂ composites. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15(1), 73-79.
- Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., et al. 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349.
- Qin, H., Liu, T., Liu, J., Liu, Q., Jing, X., Zhang, H., et al. 2019. Correction: controllable synthesis and enhanced gas sensing properties of a single-crystalline WO₃-rGO porous nanocomposite. *RSC Advances*, 9, 32174-32174.



- Rao, C., Biswas, K., Subrahmanyam, K. & Govindaraj, A. 2009. Graphene, the new nanocarbon. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 2457-2469.
- Sharma, N., Sharma, V., Jain, Y., Kumari, M., Gupta, R., Sharma, S., et al. 2017. Synthesis and characterization of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) for gas sensing application. *Macromolecular Symposia*, Wiley Online Library, 376(1), 1700006.
- Tripathi, G., Husain, A., Ahmad, S., Hasan, Z. & Farooqui, A. 2021. Contamination of water resources in industrial zones. *Contamination of Water. Health Risk Assessment and Treatment Strategies*, 85-98.
- Wu, Y., Xing, M., Zhang, J. & Chen, F. 2010. Effective visible light-active boron and carbon modified TiO₂ photocatalyst for degradation of organic pollutant. *Applied Catalysis B: Environmental*, 97, 182-189.
- Xue, D., Wang, J., Wang, Y., Sun, G., Cao, J., Bala, H., et al. 2019. Enhanced methane sensing properties of WO₃ nanosheets with dominant exposed (200) facet via loading of SnO₂ nanoparticles. *Nanomaterials*, 9, 351.
- Yang, S., Dong, J., Yao, Z., Shen, C., Shi, X., Tian, Y., et al. 2014. One-pot synthesis of graphene-supported monodisperse Pd nanoparticles as catalyst for formic acid electro-oxidation. *Scientific Reports*, 4, 1-6.
- Zeng, X., Wang, Z., Wang, G., Gengenbach, T. R., McCarthy, D. T., Deletic, A., et al. 2017. Highly dispersed TiO₂ nanocrystals and WO₃ nanorods on reduced graphene oxide: Z-scheme photocatalysis system for accelerated photocatalytic water disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, 218, 163-173.
- Zhao, T., Ren, Y., Jia, G., Zhao, Y., Fan, Y., Yang, J., et al. 2019. Facile synthesis of mesoporous WO₃@graphene aerogel nanocomposites for low-temperature acetone sensing. *Chinese Chemical Letters*, 30, 2032-2038.
- Zhong, J. B., Li, J. Z., He, X. Y., Zeng, J., Lu, Y., Hu, W., et al. 2012. Improved photocatalytic performance of Pd-doped ZnO. *Current Applied Physics*, 12, 998-1001.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

