



اثر اتیلن گلیکول و سولفات دو دسیل سدیم بر ویژگی‌های ساختاری و فوتوكاتالیزوری فریتبیسموت

خدیجه حلفی، سید ابراهیم موسوی قهرخی^{*}، مرتضی زرگرسوشتی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۲/۴، نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۴/۲۱)

چکیده: در این پژوهش، اثر روکنشگر در سطح (روکنشگر) بر ویژگی‌های ساختاری و فوتوكاتالیزوری فریتبیسموت ساخته شده به روش گرمایی در دمای 180°C و غلظت ۴ مولار بررسی شد. روکنشگرهايی که در این پژوهش مورد بررسی شدند اتیلن گلیکول و سولفات دو دسیل سدیم بودند. نتایج تحلیل الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD) نشان داد که نمونه‌ها دارای ساختار پرووسکایت لوزی رخ اعوجاج یافته با گروه فضایی $R3c$ هستند و هم‌چنین فریتبیسموت با خلوص بالا در دمای 180°C و غلظت ۴ مولار بدون حضور روکنشگر ساخته شد. نتایج تصاویر میکروسکوب الکترونی نشر میدانی (FESEM) نشان داد که اندازه ذرات با حضور روکنشگر کاهش یافته است. هم‌چنین ویژگی‌های نوری و فوتوكاتالیزوری نمونه‌ها نیز براساس طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-vis) بررسی شد. نتایج نشان داد که اندازه گاف نوری در حضور روکنشگر به حدود $1/6$ الکترون ولت کاهش یافته است. ویژگی‌های فوتوكاتالیزوری نمونه‌ها نیز در رنگ قرمز کنگو در غلظت 10 ppm بررسی گردید و نتایج نشان داد که فریتبیسموت ساخته شده در حضور سولفات دو دسیل سدیم بیشترین تخریب را داشته است.

واژه‌های کلیدی: روکنشگر؛ چندفره؛ فریتبیسموت؛ گرمابی؛ فوتوكاتالیزور.

پذیری می‌شوند [۳]. هم‌چنین، ساختار بلوری این فریت به صورت پرووسکایت لوزی رخ اعوجاج یافته (ABO_3) با گروه فضایی $R3c$ است [۴]. به تازگی از فریتبیسموت بدلیل داشتن گاف نوری مناسب $\text{ev} = 2.2 - 2.8$ ، پایداری شیمیایی خوب و هم‌چنین قطبش الکتریکی ذاتی به عنوان یک فوتوكاتالیزور امیدوار کننده در ناحیه مرئی استفاده می‌شود [۵]. بنابراین فریتبیسموت با داشتن گاف کوچک می‌تواند به عنوان فوتوكاتالیزور نور مرئی و تولید کننده هیدروژن از تجزیه آب و آلاینده‌های آلی به کار رود. گسترش فوتوكاتالیزورهای کارآمد برای برنامه‌های کاربردی محیطی چون تصفیه هوا و تصفیه آب اهمیت ویژه‌ای دارند، زیرا نیازی به هیچ منبع انرژی خارجی به جز نور در آن‌ها نیست. در سال‌های اخیر، بسیاری از آزمایش‌ها نشان داده‌اند که فریتبیسموت می‌تواند به طور مؤثری آلاینده‌های آلی را از بین ببرد. در مواد با مقیاس نانو،

مقدمه

مواد چندفره‌ئی موادی هستند که می‌توانند دو یا چند نظم فروئیکی را همزمان دارا باشند [۱]. نظم‌های فروئیکی شامل چهارنظام فرومغناطیس، فروالکتریک، فروکشسان و فروتروبیدی هستند. در بین مواد چندفره‌ئی، فریتبیسموت با فرمول شیمیایی BiFeO_3 (BFO) به علت دارا بودن ویژگی چندفره‌ئی در دمای اتاق بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این ترکیب یک فروالکتریک قوی با دمای کوری $T_C = 1103\text{ K}$ و یک پادفرومغناطیس با دمای نیل $T_N = 643\text{ K}$ است [۲]. مغناطش در این ماده ناشی از گشتاور مغناطیسی الکترون‌های جفت نشده در اربیتال d عنصر آهن و نظم فروالکتریک آن در اثر یون‌های Bi^{+3} است، به این صورت که در ساختار الکتریکی این یون‌ها، جفت الکترون‌های ناپیوندی $6s$ سه‌می در پیوند شیمیایی ندارند و با منظم شدن در یک راستا باعث قطبش

همکاران [۱۸] اثر حضور مقادیر مختلف اتیلن گلیکول را بر ویژگی‌های ساختاری، فرومناطیسی و فوتوكاتالیزوری فریت-بیسموت بررسی کرده و توانستند فریت-بیسموت خالص را در دمای 140°C با اتیلن گلیکول بسازند و ویژگی‌های فوتوكاتالیزوری آن را بر رنگ رودامین بی (RhB) زیر تابش لامپ 300~nm و زنون آزمایش کردند که پس از ۴ ساعت، حدود ۵۰ درصد رنگ تخریب گردید. موسوی و همکاران [۱۹] اثر اتیلن گلیکول بر ویژگی‌های ساختاری، ریزساختاری، مغناطیسی و نوری نانوذرات SrFe_2O_4 را بررسی کرده و نشان دادند که حضور روکنشگر اندازه ذرات را کاهش و انرژی گاف را افزایش داده است [۱۹]. همچنین نسبه ملاحنسی [۲۰] اثر پلی اتیلن گلیکول با وزن های مولکولی متفاوت بر گاف انرژی نانوذرات اکسید روی را بررسی کرد و نشان دهنده افزایش گاف انرژی با حضور اتیلن گلیکول بود. در این پژوهش، اثر حضور دو روکنشگر اتیلن گلیکول و سولفات دو دسیل سدیم بر فرآیند تشکیل و همچنین ویژگی‌های ساختاری فریت-بیسموت تهیه شده در دمای 180°C با غلظت ۴ مولار به روش گرمابی بررسی شده و همچنین ویژگی‌های فوتوكاتالیزوری آن بر رنگ قرمز کنگو زیر تابش لامپ 55~nm و زنون مورد آزمایش کردیده است.

روش ساخت

فریت-بیسموت به روش گرمابی، در دمای 180°C و با زمان پخت ۶ ساعت تهیه شد. در این پژوهش، از دو روکنشگر سولفات دو دسیل سدیم (SDS) و اتیلن گلیکول استفاده گردید. نخست، مقدار لازم از KOH برای تهیه محلولی با غلظت ۴ مولار را درون آب یون زدوده ریخته و بر یک همزن مغناطیسی قرار داده شد تا محلول همگنی بدست آید. به حال موردنظر، مقادیر لازم نیترات بیسموت و نیترات آهن اضافه گردید و اجازه داده شد تا محلول یکنواختی بدست آید. سپس مقادیر لازم از روکنشگرها به آن محلول اضافه گردید و پس از مخلوط شدن برای نیم ساعت روی همزن مغناطیسی، مواد به درون اتوکلاو منتقل و به مدت ۶ ساعت در دمای 180°C قرار داده شد. پس از سرد شدن اتوکلاو در دمای اتاق، مواد چند مرتبه با آب یون زدوده و اسید استیک ۱۰ درصد شسته شده و در دمای 90°C در کوره خشک گردیدند.

در این پژوهش برای مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها، الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) آن‌ها با پراش سنج فیلیپس

ویژگی‌های ساختاری، نوری و مغناطیسی وابستگی شدیدی به عواملی چون اندازه ذرات، میزان برهمکنش‌ها و روش‌های تهیه آنها دارند. از آن‌جاکه نانوذرات مغناطیسی اغلب انباسته و نزدیک بهم هستند، برهمکنش بین ذرات دو قطبی است. این تعامل می‌تواند اثر منفی بر کاربرد آن‌ها داشته باشد. بنابراین، برای کاهش برهمکنش‌ها، اغلب سطح ذرات با ترکیب‌های غیر مغناطیسی و غیرفلزی چون روکنشگرها پوشانده می‌شود [۷,۶]. روکنشگرها از مولکول‌های با سرآب‌دوست و دمآب‌گریز تشکیل می‌شوند [۸]. از ویژگی تشکیل ریزواره‌های معکوس در محلول‌های آلی می‌توان برای کنترل رشد ذرات فریت-استرانسیوم در سنتر به روش سل - ژل استفاده کرد [۹]. روکنشگرها اغلب براساس ماهیت گروه آب‌دوست رده‌بندی می‌شوند. گروه سرآب‌دوست می‌تواند آنیونی، کاتیونی، غیریونی و آمفوتری باشد. روکنشگرها کاربردهای مختلفی دارند، برای مثال روکنشگرهای آنیونی بسیار دافع آب هستند و می‌توانند به عنوان شوینده و مواد کف کننده در آن استفاده شوند. روکنشگرهای کاتیونی نیز در نرم کننده‌های به کار رفته و اغلب به عنوان نگهدارنده برای فرمول‌های دارویی استفاده می‌شوند. همچنین روکنشگرهای غیر یونی از جمله اتیلن گلیکول برای تثبیت امولسیون‌های آبروغن استفاده می‌شوند. از آن‌جاکه روکنشگرهای غیر یونی یونیزه نمی‌شوند، ویژگی‌های آن‌ها نسبت به تغییرات pH محلول بسیار کمتر حساس است. همچنین روکنشگرهای غیر یونی بهدلیل سمی بودن و تحریک بافت، کمتر از روکنشگرهای آنیونی و کاتیونی برای فرمول‌های خوراکی و تزریقی مناسب هستند [۱۰]. به طور کلی، روکنشگرها افزون بر موارد بیان شده، کاربردهای بسیار در زمینه‌های مختلف از جمله عرصه شیمیایی، زیست فناوری، دارویی، پاک کننده‌های غیرصابوئی، رنگ، جوهر، لوازم آرایشی، آفتکش‌ها، مواد غذایی و پلاستیک دارند [۱۱-۱۴]. نجاتی و همکاران [۱۵] فریت نیکل را با روش گرمابی سنتر کرده و نشان دادند که در حضور روکنشگر، اندازه ذرات، مغناطش اشباع و میدان بازدارندگی مغناطیسی کاهش می‌یابد. کامل عطارکار و همکاران [۱۶,۱۷] اثر روکنشگرهای مختلف را بر فریت مس و نیکل بررسی کرده و دیدند که استفاده از سستاولن (CTAB) در فریت مس باعث کاهش گاف انرژی روکنشگر سولفات دو دسیل سدیم موجب افزایش آن می‌شود و همچنین، گاف انرژی فریت نیکل با هر دو نوع روکنشگر افزایش می‌یابد. زیو چن و

ناخالصی از جمله فازهای $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ و $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ در فراورده‌های پایانی دونمونه ساخته شده در حضور روکنشگر دیده شده است. در الگوهای پراش فریتبیسموت ساخته شده در حضور اتیلن گلیکول قله‌های حدود ۵۳ و ۵۴ مربوط به فاز ثانویه $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ است که بدلیل سریع‌تر تبخیر شدن بیسموت نسبت به سایر عناصر و از دیاد عنصر آهن در طی مراحل سنتز تشکیل می‌گردد. همچنین، مشخص است که افروden روکنشگر منجر به کاهش شدت قله‌های پراش در مقایسه با نمونه بدون روکنشگر می‌شود و این افزایش یا کاهش شدت قله بستگی به راستا یا بازارایی شبکه دارد [۲۱].

اندازه متوسط ریزبلورک‌ها (B) بر پایه قله‌های (۰۱۲)، (۰۰۴)، (۱۰۴)، (۱۱۰)، (۲۰۲)، (۰۰۲۴)، (۱۲۲) و (۲۱۴) به کمک رابطه شرمن محاسبه شد:

$$B = \frac{0.97}{L \cos \theta} \quad (1)$$

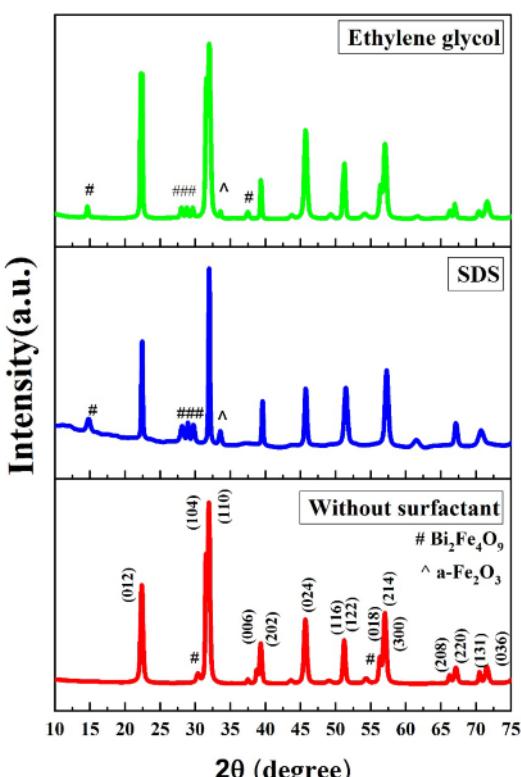
در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس ($\lambda = 1.54\text{\AA}$ ، θ زاویه پراشی قله و L پهنای آن قله در نصف ارتفاع بیشینه است. اندازه متوسط ریز بلورک‌ها، نانوذرات و درصد فازها در جدول ۱ آورده شده است.

مدل PW-1830 با پرتو تکفام CuK α (طول موج ۱۵۴ آنگستروم) ثبت شد. برای شناسایی و ارزیابی ساختار و فازهای موجود در نمونه‌های سنتز شده، همچنین از طیف سنج تبدیل فوریه- فروسرخ (FTIR) مدل BOMEN/MB101 ساخت شرکت ABB در گستره طول موج ۴۰۰ cm^{-1} تا ۴۰۰۰ cm^{-1} استفاده شد. از طیف سنجی نوری، مدل Cintra_V_3943 برای اندازه‌گیری جذب نمونه‌ها در ناحیه UV-vis استفاده گردید.

نتایج و بحث:

مشخصه‌یابی ساختاری

در شکل ۱، الگوهای پراش فریتبیسموت تهیه شده به روش گرمابی در دمای 180°C با غلظت ۴ مولار KOH در مدت زمان واکنش ۶ ساعت نشان داده شده است. از مقایسه الگوهای پراش بدست آمده با کارت استاندارد JCPDS: ۱۰-۸۶-۱۵۱۸ مشخص گردید که نمونه‌ها دارای ساختار پرووسکایت لوزی رخ اعوجاج یافته با گروه فضایی $R\bar{3}c$ هستند. قله‌های به نسبت تیز ظاهر شده برای ذرات فریتبیسموت نشان دهنده کیفیت بلوری بالای فراورده‌های پایانی است. البته، مقدار کمی



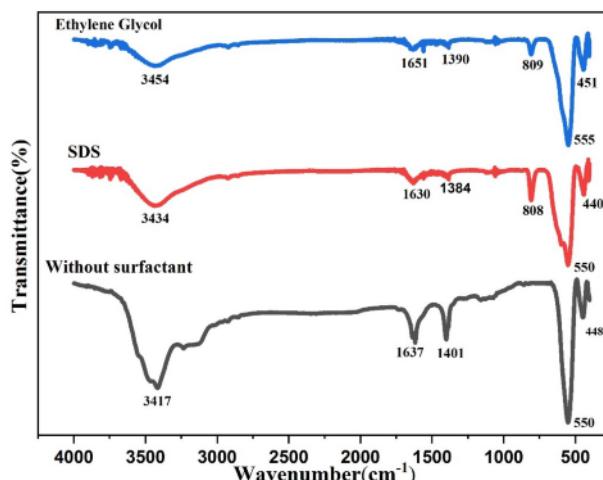
شکل ۱ الگوی XRD فریتبیسموت، بدون روکنشگر و در حضور سولفات دو دسیل سدیم و اتیلن گلیکول (قله‌هایی که با نشانه مشخص نشده‌اند مربوط به فاز اصلی فریتبیسموت هستند).

جدول ۱ درصد فازها، اندازه نانوبلورک‌ها و نانوذرات نمونه‌های تهیه شده.

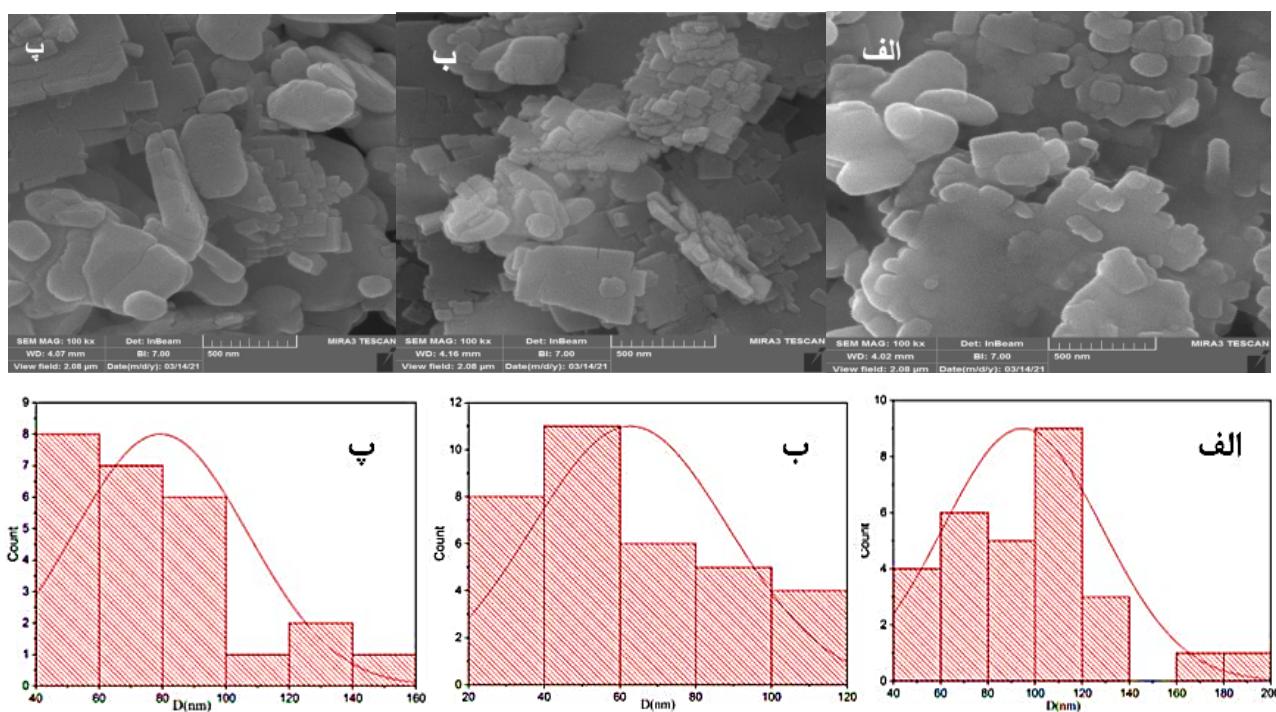
نمونه	درصد فاز خالص BiFeO ₃	درصد فازهای ناخالصی (Bi ₂ Fe ₄ O ₉ و Bi ₂ Fe ₂ O ₃)	اندازه نانو ذره (nm)	اندازه نانو بلورک (nm)
نمونه بدون روکنشگر	۹۷.۶۳	۲.۳۷	۹۳	۲۷
نمونه با سولفات دو دسیل سدیم	۹۰.۶۷	۹.۳۳	۶۲	۳۸
نمونه با اتیلن گلیکول	۸۹.۴۲	۱۰.۵۸	۸۰	۳۱

از آنجا که عمق دره‌ها نشان دهنده مقدار پیونددها در هر نمونه است و در نمونه ساخته شده بدون روکنشگر این عمق بیشتر است، این نمونه دارای ساختار با نقص بسیار کم است. در شکل ۳، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبیشی گسیل میدانی (FESEM) نانوذرات فریتبیسموت سنتز شده در دمای ۱۸۰ °C با غلظت ۴ مولار KOH نشان داده شده است. دیده می‌شود که حضور روکنشگر باعث تشکیل ساختار منظم‌تر شده است. اندازه ذرات نیز در حضور روکنشگر کاهش یافته است، زیرا مولکول‌های روکنشگر سرعت رشد ذرات را کاهش داده و منجر به تشکیل نانوذرات کوچکتر شده‌اند [۲۷]. با برنامه دیجیمایزر میانگین اندازه ذرات برای نمونه بدون روکنشگر حدود ۹۳ نانومتر، برای نمونه همراه با روکنشگر سولفات دو دسیل سدیم حدود ۶۲ نانومتر و برای نمونه با اتیلن گلیکول حدود ۸۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. دلیل کاهش اندازه ذرات در حضور روکنشگرها آن است که آنها از کلوخه‌ای شدن و انباشت نانو ذرات و تشکیل ذرات بزرگ‌تر جلوگیری می‌کنند. چنان‌که در شکل ۳ دیده می‌شود، ذرات به شدت تمایل به کلوخه‌ای شدن دارند و بهم چسبیدن دانها بهدلیل انرژی سطحی بالای نانوذرات است.

طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) که یک روش بسیار مفید برای شناسایی، بررسی کیفی و تعیین مقادیر اجزای تشکیل دهنده مواد است، به تأیید تشکیل ساختارها در فریت‌ها کمک می‌کند. در شکل ۲، طیف FT-IR نمونه‌های ساخته شده نشان داده شده است. چنان‌که دیده می‌شود، قله‌های تیزی در گستره بین ۴۰۰-۷۰۰ cm⁻¹ وجود دارد که به پیوندهای موجود در اکسیدهای فلزی مربوط می‌شود. پیوندهای کششی پادمتقارن و خمی Fe-O در گستره ۴۰۰-۶۰۰ cm⁻¹ از مشخصه‌های گروههای FeO₆ در سیستم-های پرووسکایتی است. نوارهای جذبی حدود ۴۵۰ و ۸۱۵ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش‌های Fe-O و نوارهای جذبی حدود ۵۵۰ cm⁻¹ ناشی از ارتعاش‌های خمی O-Fe-O و از ویژگی‌های هشت‌وجهی گروه FeO₆ در ساختارهای پرووسکایت است. از این‌رو، همه نمونه‌های ساخته شده در این پژوهش دارای ساختار پرووسکایت هستند که با تک‌فاز بودن نمونه‌های بدون روکنشگر براساس الگوهای پراش همخوانی کامل دارد. هم‌چنین نوار جذبی حدود ۱۳۹۸ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش‌های کششی NO³ است [۲۵-۲۲]. نوار جذبی پهن در گستره ۳۰۰۰-۳۶۰۰ cm⁻¹ نیز در برخی از نمونه‌ها مربوط به ارتعاش‌های کششی O-H و بیانگر وجود رطوبت در نمونه‌هاست [۲۶].



شکل ۲ طیف‌های FT-IR فریتبیسموت بدون روکنشگر حضور سولفات دو دسیل سدیم و اتیلن گلیکول.



شکل ۳ تصاویر FESEM فریتبیسموت (الف) بدون روکنشگر، (ب) در حضور سولفات دو دسیل سدیم و (پ) در حضور اتیلن گلیکول به همراه نمودار رفوانی آن‌ها.

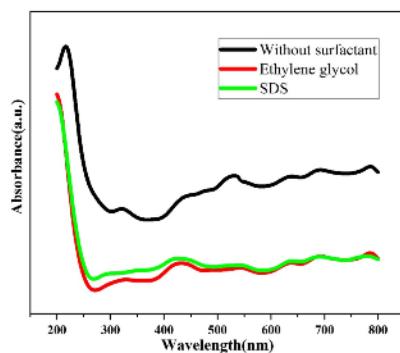
$$(\alpha h\nu)^2 = K(h\nu - E_g) \quad (2)$$

در این رابطه، $h\nu$ انرژی فوتون فرودی و K یک ضریب ثابت است. مقدار گاف نوری برای هر دو نمونه در حضور روکنشگر حدود ۱/۶ الکترون‌ولت بدست آمد (شکل‌های ۵ تا ۷) که با نتایج گزارش شده همخوانی دارد.

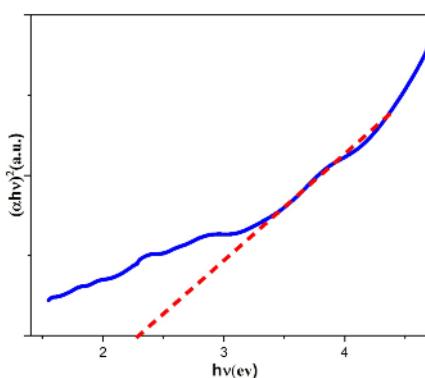
رنگ قرمز کنگو به عنوان یک ماده رنگی برای سنجش فعالیت فوتوكاتالیزوری نانوذرات فریتبیسموت، انتخاب شد. به این منظور، نخست محلول رنگ قرمز کنگو با غلظت ۱۰ ppm تهیه شد. سپس، نمونه طی فرآیند گردید و هر یک از نانوذرات تولیدی با ۵mg/ml محلول رنگی در حال همزدن اضافه شد. سپس، نمونه طی فرآیند فوتوكاتالیزوری در یک فوتوراکتور در تاریکی قرار داده و پس از ۵۵ مدت زمان جذب، با فاصله‌ای مشخص زیر نور مرئی با توان ۶۰۰ rpm قرار داشت. میزان جذب رنگ قرمز کنگو با سرعت UV-vis اندازه‌گیری شد.

ویژگی‌های نوری

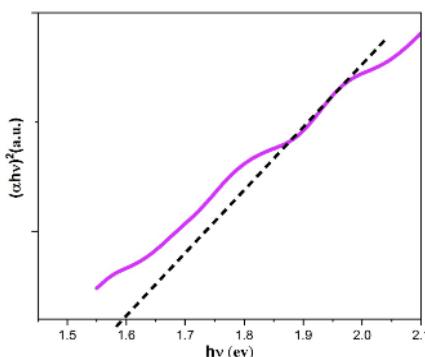
برای بررسی ویژگی‌های نوری از جمله محاسبه گاف انرژی نوری، طیف جذبی UV-vis در گستره طول موج ۸۰۰ nm برای نانوذرات فریتبیسموت تهیه شد. به این منظور، ۱۰۰ گرم فریتبیسموت در ۱۰ میلی لیتر اتانول به مدت ۳۰ دقیقه در معرض امتصوی قرار گرفت و سپس طیف جذب آن اندازه‌گیری شد که در شکل ۴ نشان داده شده است. کاهش بیشینه جذب نوری از طول موج ۲۱۶/۷۲ نانومتر برای نمونه بدون روکنشگر به طول موج ۲۰۰/۱۲ نانومتر برای هر دو نمونه با روکنشگر در این شکل دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به کاهش اندازه ذرات باشد. بنابراین کاهش اندازه ذرات موجب جذب در انرژی‌های بالاتر و طول موج کمتر است که به این پدیده، جایجایی آبی گفته می‌شود [۲۸]. برای تعیین گاف تأثیر نوری (Eg)، از داده‌های جذب (α) و رابطه UV-vis(α) استفاده شد:



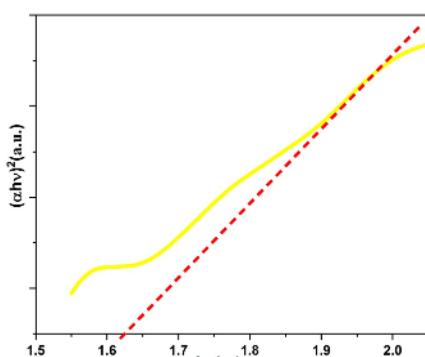
شکل ۴ نمودارهای جذب نسبت به طول موج برای نمونه‌های فریت‌بیسموت بدون روکنشگر و در حضور سولفات دو دسیل سدیم و اتیلن گلیکول.



شکل ۵ نمودار $(\alpha h v)^2$ نسبت به $h v$ برای فریت بیسموت بدون روکنشگر.



شکل ۶ نمودار $(\alpha h v)^2$ نسبت به $h v$ برای فریت بیسموت تهیه شده در حضور سولفات دو دسیل سدیم.



شکل ۷ نمودار $(\alpha h v)^2$ نسبت به $h v$ برای فریت بیسموت تهیه شده در حضور اتیلن گلیکول.

به ترتیب 0.0076 min^{-1} و 0.0051 min^{-1} به دست آمد. خطی بودن این تغییرات به معنی آن است که تجزیه رنگ قرمز کنگو با تقریب خوبی از معادله مرتبه اول لانگمویر- هیشلوود پیروی می‌کند. دلیل فعالیت فتوکاتالیزوری بالاتر فریت‌بیسموت- اتیلن‌گلیکول و فریت بیسموت - سولفات دو دسیل سدیم در ادامه توضیح داده می‌شود.

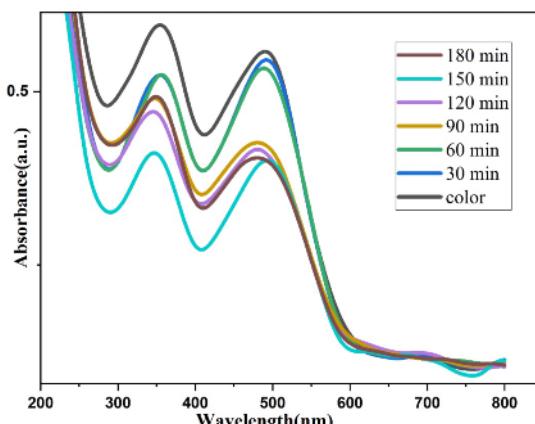
هنگامی که کاتالیزورها پرتوی فرابنفش یا مرئی را از منبع روشنایی جذب می‌کنند، الکترون‌های موجود در نوار ظرفیت آن برانگیخته شده و به نوار رسانش منتقل می‌شوند و در نتیجه جفت الکترون- حفره ایجاد می‌شود. سپس جفت الکترون- حفره به سمت سطح کاتالیزور حرکت کرده و در آنجا با واکنش دهنده‌های آلی جذب شده روی سطح واکنش می‌دهند و سرانجام منجر به تجزیه واکنش دهنده‌های آلی می‌شوند [۳۱، ۳۰]. طی این فرآیند، به دلیل تخریب واکنش دهنده‌ها، اغلب بازترکیب الکترون- حفره ایجاد شده ممکن است به کنیدی انجام شود. از این رو، کارایی فتوکاتالیزوری بستگی زیادی به میزان انتقال الکترون- حفره برانگیخته از سطوح ارزشی به سطح بلور دارد. چنانکه پیشتر بیان شد، برای واکنش با معرفه‌ای آلی در فرآیند کاتالیزوری، جفت الکترون- حفره‌ها باید به سطح فتوکاتالیزور منتقل شوند و از بازترکیب الکترون- حفره جلوگیری شود. چنانکه می‌دانیم، با کاهش اندازه ذرات فریت‌بیسموت در حضور روکنشگر، میزان باز ترکیب الکترون- حفره‌ها پیش از رسیدن به سطح فتوکاتالیزور، در طول بلور کاهش می‌یابد [۳۲، ۳۳]. در مقابل، اندازه بزرگ ذرات می‌تواند به سرعت بازترکیب جفت الکترون- حفره بافزاید [۳۴]. افزون بر این، هرچه ذره کوچک‌تر باشد، اتم‌های سطح بیشتری وجود دارند که برای جذب نور مرئی بسیار ارجحیت دارند [۳۵].

میزان تعادل جذب و واجذب رنگ قرمز کنگو توسط فریت- بیسموت در تاریکی به مدت ۴۵ دقیقه بود و بنابراین زمان تعادل ۴۵ دقیقه در نظر گرفته شد. پس از به تعادل رسیدن، نمونه‌ها به مدت ۱۲۰ دقیقه در معرض تابش نور مرئی قرار داده شدند. شکل‌های ۸ تا ۱۰ کاهش جذب رنگ قرمز کنگو توسط فریت‌بیسموت در معرض تابش نور مرئی را نشان می- دهند. چنان که دیده می‌شود، غلظت رنگ به مقدار 80 درصد توسط نانوذرات تهیه شده با سولفات دو دسیل سدیم از بین رفته است.

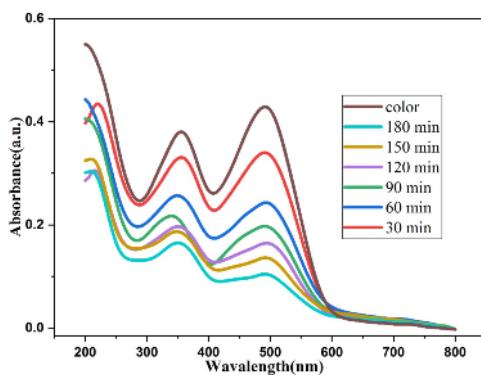
شکل ۱۱ مقدار غلظت نهایی رنگ به غلظت اولیه آن (C/C_0) را نسبت به مدت زمان تابش نور مرئی نشان می‌دهد. چنان که دیده می‌شود، بیشترین میزان فرابنفش تجزیه رنگ مربوط به نانوذرات تهیه شده با روکنشگر سولفات دو دسیل سدیم بوده پس از گذشت 180 min حدود 80% رنگ تجزیه گردیده است. همچنین میزان تجزیه رنگ در نانوذرات تهیه شده با اتیلن‌گلیکول نسبت به غلظت اولیه رنگ حدود 60% درصد و بدون حضور روکنشگر حدود 30% درصد است. همچنین حرکت شناسی تخریب نوری براساس یک مدل جنبشی واکنش درجه اول و با رابطه زیر ارزیابی شد.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -Kt \quad (3)$$

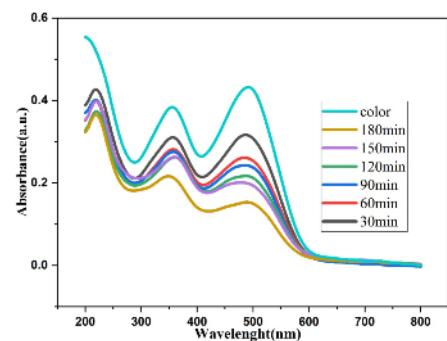
در این رابطه، C ، C_0 به ترتیب، غلظت اولیه رنگ قرمز کنگو، غلظت آن پس از زمان t و سرعت تجزیه هستند [۲۹]. شکل ۱۲ تغییرات لگاریتمی غلظت نسیی رنگ قرمز کنگو با زمان فرآیند را نشان می‌دهد. ثابت آهنگ تجزیه رنگ توسط نمونه با توجه به شب نمودارها تعیین گردید. این مقدار برای نمونه بدون روکنشگر، برابر با 0.0021 min^{-1} و برای نمونه‌های با روکنشگرهای سولفات دو دسیل سدیم و اتیلن‌گلیکول



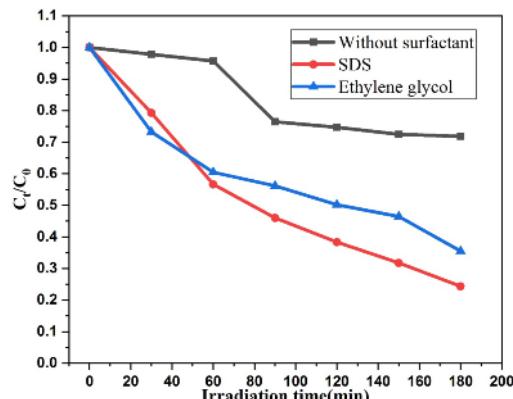
شکل ۸. نمودار جذب رنگ قرمز کنگو در غلظت 10 ppm فریت بیسموت بدون حضور روکنشگر.



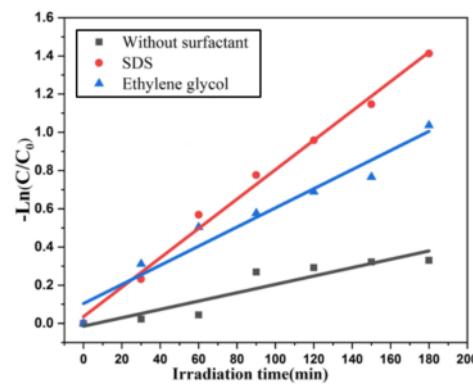
شکل ۹ نمودار جذب رنگ قرمز کنگو در غلظت 10 ppm فربت بیسموت با حضور سولفات دو دسیل سدیم.



شکل ۱۰ نمودار جذب رنگ قرمز کنگو در غلظت 10 ppm فربت بیسموت با حضور اتیلن گلیکول.



شکل ۱۱ نمودار تغییرات C_t/C_0 نسبت به زمان تابش نور مرئی برای رنگ قرمز کنگو بدون روکنشگر و در حضور سولفات دو دسیل سدیم و اتیلن گلیکول.



شکل ۱۲ نمودار تغییرات $(C_t/C_0) - \ln(C_t/C_0)$ نسبت به زمان تابش نور مرئی برای رنگ قرمز کنگو

- [7] Wu W., Z.h. Jiang Ch., Roy V.A.L., "Designed synthesis and surface engineering strategies of magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications," *Nanoscale* 8, 19421–19474 (2016).
- [8] Bayoumy W.A.A., "Synthesis and characterization of nano-crystalline Zn-substituted Mg–Ni–Fe–Cr ferrites via surfactant-assisted route", *J. Mol. Struct.* 1056–1057, 285–291 (2014).
- [9] Fernandez Cirelli A., Ojeda C., Castro M.J.L., Salgot M., "Surfactants in sludgeamended agricultural soils", a review, *Environ. Chem. Lett.* 6, 135–148 (2008).
- [10] Mahato R.I., Narang A.S., "Pharmaceutical Dosage Forms and Drug Delivery ", CRC Press, 180–191(2011).
- [11] Dominguez A., Fernandez A., Gonzalez N., Iglesias E., Montenegro L., "Determination of critical micelle concentration of some surfactants by three techniques", *J. Chem. Educ.* 74, 1227 (1997).
- [12] Forney C.E., Glatz Ch.E., "Extraction of charged fusion proteins in reversed micelles: comparison between different surfactant systems," *Biotech. Prog.* 11, 260–264 (1995).
- [13] Kang K. H., Un H., Kim, K.H. Lim, N.H. Jeong, "Mixed micellization of anionic ammonium dodecyl sulfate and cationic octadecyltrimethyl ammonium chloride", *Bull.Kore. Chem. Soc.* 22, 1009–1014 (2001).
- [14] Malik M.A., Khan Z., "Permanganate transfer and reduction by D-glucose in benzene–cetyltrimethylammoniumbromide aqueous solution: a kinetic study", *Int. J.Chem. Kinet.* 40, 496–503 (2008).
- [15] Nejati K., Zabihi R., "Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method", *Chem. Cent. J.* 6, 23 (2012).
- [16] Kamel Attar Kar M., Manteghi F., Fazaeli R., "Investigation of effect of using organic surfactant in structural properties of CuFe₂O₄ nanoparticles", The 19th Int.Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (2015).
- [17] Kamel Attar Kar M., Manteghi F., Fazaeli R., "Synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticles by organic surfactants-assisted sol-gel auto-combustion method, characterization and determination of band gap", The 19th Int. Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry. (2015).

برداشت

در این پژوهش، اثر حضور روکنسرهای اتیلن گلیکول و سولفات دو دسیل سدیم بر ویژگی‌های ساختاری و فوتوكاتالیزوری چندفرمئی فریت‌بیسموت بررسی شد. با توجه به نتایج XRD، فاز خالص فریت‌بیسموت با غلظت ۴ مولار و دمای واکنش ۱۸۰ °C بدون حضور روکنسرگر ساخته شد. تصاویر FESEM همچنین نشان داد که ذرات نانومتری هستند، ولی به شدت تمایل به کلوخهای شدن دارند (بهم چسبیدن دانه‌ها به‌واسطه انرژی سطحی بالای نانوذرات). حضور روکنسرگر از کلوخهای شدن بیشتر ذرات جلوگیری کرده که نتایج آن در ویژگی‌های فوتوكاتالیزوری دیده شد. طیف‌سنجی FT-IR نیز نشان داد که فریت‌بیسموت با ساختار پرووسکایت و نقص بسیار کم در نبود روکنسرگر ساخته شده است. ویژگی‌های فوتوكاتالیزوری آن در رنگ قرمز کنگو بررسی گردید و دیده شد که این نمونه‌ها دارای گاف نوری حدود ۱/۶ الکترون ولت هستند. همچنین نمونه ساخته شده در حضور سولفات دو دسیل سدیم بیشترین میزان تخریب رنگ قرمز کنگو را از خود نشان داد.

مراجع

- [1] Schmid H., "Multi-ferroicmagnetoelectric,." *Ferroelectrics* 162, 317-338 (1994).
- [2] Biasotto G., Simões A. Z., Foschin C., " A novel synthesis of perovskite bismuth ferrite nanoparticles" *Processing and Application of Ceramics* 5 ,171–179 (2011).
- [3] Wei W., Xuan H., Wang L., Zhang Y., Shen K., "The magnetoelectric coupling in rhombohedral-tetragonal phases coexisted Bi0.84Ba0.20FeO3", *Physica B: Condensed mater* 407, 2243 (2012).
- [4] Makhdoom A. R., Akhtar M. J., Rafiq M. A., " Investigation of Transport Behavior in Ba Doped BiFeO₃," *Ceramics International*,No. 38, 3829 (2012).
- [5] Ruette B., Zvyagin S., Pyatakov A. P., Bush A., Li, Belotelov J.F. V. I., Viehland D., "Magnetic-Field-Induced Phase Transition in BiFeO₃ Observed by High-Field Electron Spin Resonance: Cycloidal to Homogeneous Spin Order," *Physics Review B*, 69, 064114-064117 (2004).
- [6] K. H. Wu, Y.C. Chang, T.C. Chang, Y.S. Chiu, T.R. Wu, "Effect of SiO₂ content and solution pH IN raw materials on Ni-Zn ferrite magnetic properties", *J. Magn. Magn. Mater.* 283, 380–384 (2004).

- [26] Simões A.Z., Stojanovic B.D., Ramirez M.A., Cavalheiro A.A., Longo E., Varela J.A., "Lanthanum-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ prepared by the soft chemical method: Rietveld analysis and piezoelectric properties", Ceram. Int., 34, 257–261 (2008).
- [27] Akbari S., Masoudpanah S.M., Mirkazemi S.M., Aliyan N., "PVA assisted coprecipitation synthesis and characterization of MgFe_2O_4 nanoparticles", Ceram. Int. 43, 6263–6267 (2017).
- [28] Simchi A., "Introduction to Nanoparticles: Properties, Methods of produce and Application", publication university sharif, Iran, (2008).
- [29] Kazeminezhad I., Sadollahkhani A., "Influence of pH on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles", Journal of Materials Science: Materials in Electronics 27, 4206–4215 (2016).
- [30] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y., "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides", Science 293, 269–271 (2001).
- [31] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", Chem. Rev. 95, 69–96 (1995).
- [32] Li S., Lin Y. H., Zhang B. P., Wang Y., Nan C. W., "Photocatalytic and magnetic behaviors observed in nanostructured BiFeO_3 particles," Journal of Applied Physics 105, 056105 (2009).
- [33] Zhang Z.B., Wang C.C., Zakaria R., Ying J.Y., "Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO_2 -Based Photocatalysts," J. Phys. Chem. B102, 10871–10878 (1998).
- [34] Baiju K.V., Shukla S., Sandhya K.S., James J., Warrier K.G.K., "Photocatalytic Activity of Sol-Gel Derived Nanocrystalline Titania", J. Phys. Chem. C 111, 7612–7622, 2007 (3.396).
- [35] Chen X., Shen S., Guo L., Mao S.S., "Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation" Chem. Rev. 110, 6503–6570 (2010).
- [18] Chen Zh., Jin W., Lu Zh., "Ferromagnetic and photocatalytic properties of pure BiFeO_3 powders synthesized by ethylene glycol assisted hydrothermal", J Mater Sci: Mater Electron method, 16 November (2014).
- [19] Mousavi Ghahfarokhi S.E., Mohammadzadeh Shobegar E., "An investigation of the ethylene glycol surfactant on the structural, microstructure, magnetic and optical properties of SrFe_2O_4 nanoparticles", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 16 September (2019).
- [20] molahasani N., "Effect of polyethylene glycol with different molecular weights on the energy gap of zinc oxide nanoparticles ", 7th International Conference of the Chemistry and Chemical Engineering, Tehran , July, (2020).
- [21] Kumari L., Li W.Z., Kulkarni Sh., Wu K.H., Chen W., Wang Ch., Vannoy Ch.H., Leblanc R.M., "Effect of surfactants on the structure and morphology of magnesiumborate hydroxide nanowhiskers synthesized by hydrothermal route", Nanoscale Res.Lett. 5, 149–157 (2010).
- [22] Andoulsi R., Horchani-Naifer K., Ferid M., "Structural and electrical properties of calcium substituted lanthanum ferrite powders", J. Powder Technol. 230, 183–187 (2012).
- [23] Ghosh S., Dasgupta S., Sen A., Maiti H. S., "Low-temperature synthesis of nanosized bismuth ferrite by soft chemical route", J. Am. Ceram. Soc, 88, 1349–1352 (2005).
- [24] Muneeswaran M., Jegatheesan P., Giridharan N. V., "Synthesis of nanosized BiFeO_3 powders by co-precipitation", J. Exp. Nanosci., 8, 341–346 (2013).
- [25] Farhadi S., Zaidi M., "Bismuth ferrite (BiFeO_3) nanopowder prepared by sucrose-assisted combustion method: A novel and reusable heterogeneous catalyst for acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions", J. Mol. Catal. A: Chem. 299, 18–25 (2009).