

## اثر اتیلن گلیکول و سولفات دو دسیل سدیم بر ویژگی‌های ساختاری و فوتوکاتالیزوری فریت بیسموت

خدیدجه حلفی، سید ابراهیم موسوی قهفرخی\*، مرتضی زرگرشوستری

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 روکشگر در سطح (روکشگر) بر ویژگی‌های ساختاری و فوتوکاتالیزوری فریت بیسموت ساخته شده به روش گرمایی در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  و غلظت ۴ مولار بررسی شد. روکشگرهایی که در این پژوهش مورد بررسی شدند اتیلن گلیکول و سولفات دودسیل 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 فریت بیسموت با خلوص بالا در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  و غلظت ۴ مولار بدون حضور روکشگر ساخته شد. نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FESEM) نشان داد که اندازه ذرات با حضور روکشگر کاهش یافته است. همچنین ویژگی‌های نوری و فوتوکاتالیزوری نمونه‌ها نیز براساس طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-vis) بررسی شد. نتایج نشان داد که اندازه گاف نوری در حضور روکشگر به حدود ۱/۶ الکترون ولت کاهش یافته است. ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری نمونه‌ها نیز در رنگ قرمز کنگو در غلظت ۱۰ ppm بررسی گردید و نتایج نشان داد که فریت بیسموت ساخته شده در حضور سولفات دودسیل سدیم بیشترین تخریب را داشته است.

واژه‌های کلیدی: روکشگر؛ چندفرو؛ فریت بیسموت؛ گرمایی؛ فوتوکاتالیزور.

## مقدمه

مواد چندفروئی موادی هستند که می‌توانند دو یا چند نظم فروئیکی را همزمان دارا باشند [۱]. نظم‌های فروئیکی شامل چهارنظم فرومغناطیس، فروالکتریک، فروکشسان و فروترویدی هستند. در بین مواد چندفروئی، فریت بیسموت با فرمول شیمیایی  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) به علت دارا بودن ویژگی چندفروئی 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  $\text{Bi}^{3+}$  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

پذیری می‌شوند [۳]. همچنین، ساختار بلوری این فریت به صورت پرووسکایت لوزی رخ اعوجاج یافته  $(\text{ABO}_3)$  با گروه فضایی  $R3c$  است [۴]. به تازگی از فریت بیسموت بدلیل داشتن گاف نوری مناسب  $2.8 - 2.2\text{ eV}$ ، پایداری شیمیایی خوب و همچنین قطبش الکتریکی ذاتی به عنوان یک فوتوکاتالیزور امیدوار کننده در ناحیه مرئی استفاده می‌شود [۵]. بنابراین فریت بیسموت با داشتن گاف کوچک می‌تواند به عنوان فوتوکاتالیزور نور مرئی و تولید کننده هیدروژن از تجزیه آب و آلاینده‌های آلی به کار رود. گسترش فوتوکاتالیزورهای 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 فریت بیسموت می‌تواند به طور مؤثری آلاینده‌های آلی را از بین ببرد. در مواد با مقیاس نانو،

ویژگی‌های ساختاری، نوری و مغناطیسی وابستگی شدیدی به عواملی چون اندازه ذرات، میزان برهمکنش‌ها و روش‌های تهیه آنها دارند. از آن‌جاکه نانوذرات مغناطیسی اغلب انباشته و نزدیک به هم 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 روکشگرها پوشانده می‌شود [۷،۶]. روکشگرها 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 سنتز به روش سل - ژل استفاده کرد [۹]. روکشگرها اغلب براساس ماهیت گروه آب‌دوست رده‌بندی می‌شوند. گروه سرآب‌دوست می‌تواند آنیونی، کاتیونی، غیریونی و آمفوتری باشد. روکشگرها کاربردهای مختلفی دارند، برای مثال روکشگرهای آنیونی بسیار دافع آب هستند و می‌توانند به‌عنوان شوینده و مواد کف کننده در آن استفاده شوند. روکشگرهای کاتیونی نیز در نرم کننده‌های به کار رفته و اغلب به‌عنوان نگهدارنده برای فرمول‌های دارویی استفاده می‌شوند. همچنین روکشگرهای غیر یونی از جمله اتیلن‌گلیکول برای تثبیت امولسیون‌های آب/روغن استفاده می‌شوند. از آن‌جاکه روکشگرهای غیر یونی یونیزه نمی‌شوند، ویژگی‌های آن‌ها نسبت به تغییرات pH محلول بسیار کمتر حساس است. هم‌چنین روکشگرهای غیر یونی به دلیل سمی بودن و تحریک بافت، کمتر از روکشگرهای آنیونی و کاتیونی برای فرمول‌های خوراکی و تزریقی مناسب هستند [۱۰]. به‌طور کلی، روکشگرها افزون بر موارد بیان شده، کاربردهای بسیار در زمینه‌های مختلف از جمله عرصه شیمیایی، زیست فناوری، دارویی، پاک کننده‌های غیرصابونی، رنگ، جوهر، لوازم آرایشی، آفتکش‌ها، مواد غذایی و پلاستیک دارند [۱۱-۱۴]. نجاتی و همکاران [۱۵] فریت نیکل را با روش گرمایی سنتز کرده و نشان دادند که در حضور روکشگر، اندازه ذرات، مغناطش اشباع و میدان بازدارندگی مغناطیسی کاهش می‌یابد. کامل عطارکار و همکاران [۱۶، ۱۷] اثر روکشگرهای مختلف را بر فریت مس و نیکل بررسی کرده و دیدند که استفاده از سستاولن (CTAB) در فریت مس باعث کاهش گاف انرژی روکشگر سولفات دو دسیل سدیم موجب افزایش آن می‌شود و هم‌چنین، گاف انرژی فریت نیکل با هر دو نوع روکشگر افزایش می‌یابد. ژبو چن و

همکاران [۱۸] اثر حضور مقادیر مختلف اتیلن گلیکول را بر ویژگی‌های ساختاری، فرومغناطیسی و فوتوکاتالیزوری فریت-بیسموت بررسی کرده و توانستند فریت-بیسموت خالص را در دمای  $140^{\circ}\text{C}$  با اتیلن گلیکول بسازند و ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری آن را بر رنگ رودامین بی (RhB) زیر تابش لامپ ۳۰۰ وات زنون آزمایش کردند که پس از ۴ ساعت، حدود ۵۰ درصد رنگ تخریب گردید. موسوی و همکاران [۱۹] اثر اتیلن‌گلیکول بر ویژگی‌های ساختاری، ریزساختاری، مغناطیسی و نوری نانوذرات  $\text{SrFe}_2\text{O}_4$  را بررسی کرده و نشان دادند که حضور روکشگر اندازه ذرات را کاهش و انرژی گاف را افزایش داده است [۱۹]. هم‌چنین نسبیۀ ملاحسنی [۲۰] اثر پلی اتیلن‌گلیکول با وزن‌های مولکولی متفاوت بر گاف انرژی نانو ذرات اکسید روی را بررسی کرد و نشان دهنده افزایش گاف انرژی با حضور اتیلن‌گلیکول بود. در این پژوهش، اثر حضور دو روکشگر اتیلن‌گلیکول و سولفات دو دسیل سدیم بر فرآیند تشکیل و هم‌چنین ویژگی‌های ساختاری فریت-بیسموت تهیه شده در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  با غلظت ۴ مولار به روش گرمایی بررسی شده و هم‌چنین ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری آن بر رنگ قرمز کنگو زیر تابش لامپ ۵۵ وات زنون مورد آزمایش گردیده است.

### روش ساخت

فریت-بیسموت به روش گرمایی، در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  و با زمان پخت ۶ ساعت تهیه شد. در این پژوهش، از دو روکشگر سولفات دو دسیل سدیم (SDS) و اتیلن‌گلیکول 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 حلال مورد نظر، مقادیر لازم نیترات بیسموت و نیترات آهن اضافه گردید و اجازه داده شد تا محلول یکنواختی به‌دست آید. سپس مقادیر لازم از روکشگرها 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  $180^{\circ}\text{C}$  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  $90^{\circ}\text{C}$  در کوره خشک گردیدند.

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

ناخالصی از جمله فازهای  $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  در فرآورده-های پایانی دو نمونه ساخته شده در حضور روکشگر دیده شده است. در الگوهای پراش فریت بیسموت 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 ازدیاد عنصر آهن در طی مراحل سنتز تشکیل می‌گردد. همچنین، مشخص است که افزودن روکشگر منجر به کاهش شدت قله‌های پراش در مقایسه با نمونه بدون روکشگر می‌شود و این افزایش یا کاهش شدت قله بستگی به-راستا یا بازآرایی شبکه دارد [۲۱].

اندازه متوسط ریزبلورکها (B) بر پایه قله‌های (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۱۱۰)، (۲۰۲)، (۰۲۴)، (۱۲۲) و (۲۱۴) به کمک رابطه شرر محاسبه شد:

$$B = \frac{0.9\lambda}{L \cos \theta} \quad (1)$$

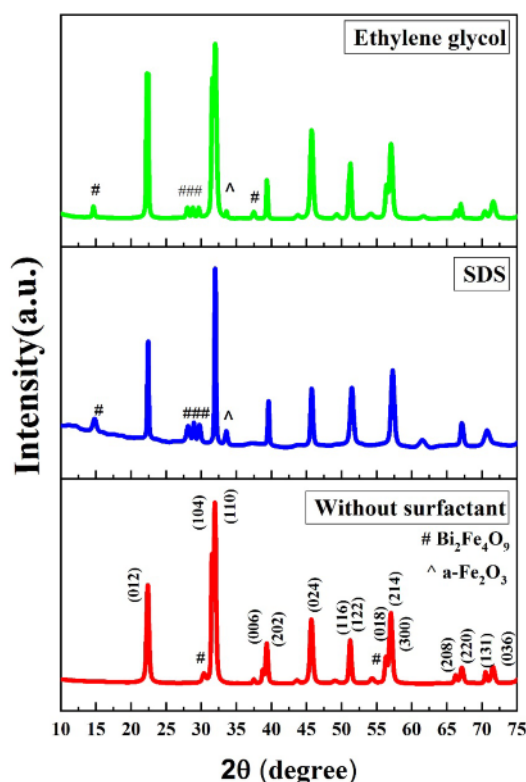
در این رابطه  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )،  $\theta$  زاویه پراشی قله و  $L$  پهنای آن قله در نصف ارتفاع بیشینه است. اندازه متوسط ریز بلورکها، نانوذرات و درصد فازها در جدول ۱ آورده شده است.

مدل PW-1830 با پرتو تکفام CuK $\alpha$  (طول موج ۱.۵۴ آنکستروم) ثبت شد. برای شناسایی و ارزیابی ساختار و فازهای موجود در نمونه‌های سنتز شده، همچنین از طیف سنج تبدیل فوری-فروسرخ (FTIR) مدل BOMEN/MB101 ساخت شرکت ABB در گستره طول موج ۴۰۰ تا  $4000 \text{ cm}^{-1}$  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، الگوی‌های پراش فریت بیسموت تهیه شده به روش گرمایی در دمای  $180^\circ \text{C}$  با غلظت ۴ مولار KOH در مدت زمان واکنش ۶ ساعت نشان داده شده است. از مقایسه الگوهای پراش بدست آمده با کارت استاندارد ۰۱-۰۸۶-۱۵۱۸ JCPDS مشخص گردید که نمونه‌ها دارای ساختار پرووسکایت لوزی رخ اعوجاج یافته با گروه فضایی  $R3c$  هستند. قله‌های به نسبت تیز ظاهر شده برای ذرات فریت بیسموت نشان دهنده کیفیت بلوری بالای فرآورده‌های پایانی است. البته، مقدار کمی



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

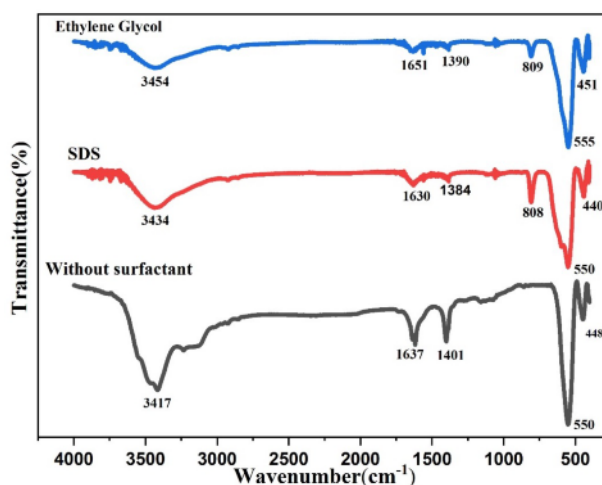
جدول ۱ درصد فازها، اندازه نانوبلورکها و نانوذرات نمونه‌های تهیه شده.

| اندازه نانو بلورک (nm) | اندازه نانو ذره (nm) | درصد فازهای ناخالصی ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ و $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) | درصد فاز خالص $\text{BiFeO}_3$ | نمونه                        |
|------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| ۲۷                     | ۹۳                   | ۲۳۷                                                                                             | ۹۷۶۳                           | نمونه بدون روکشگر            |
| ۳۸                     | ۶۲                   | ۹۳۳                                                                                             | ۹۰۶۷                           | نمونه با سولفات دو دسیل سدیم |
| ۳۱                     | ۸۰                   | ۱۰۵۸                                                                                            | ۸۹۴۲                           | نمونه با اتیلن گلیکول        |

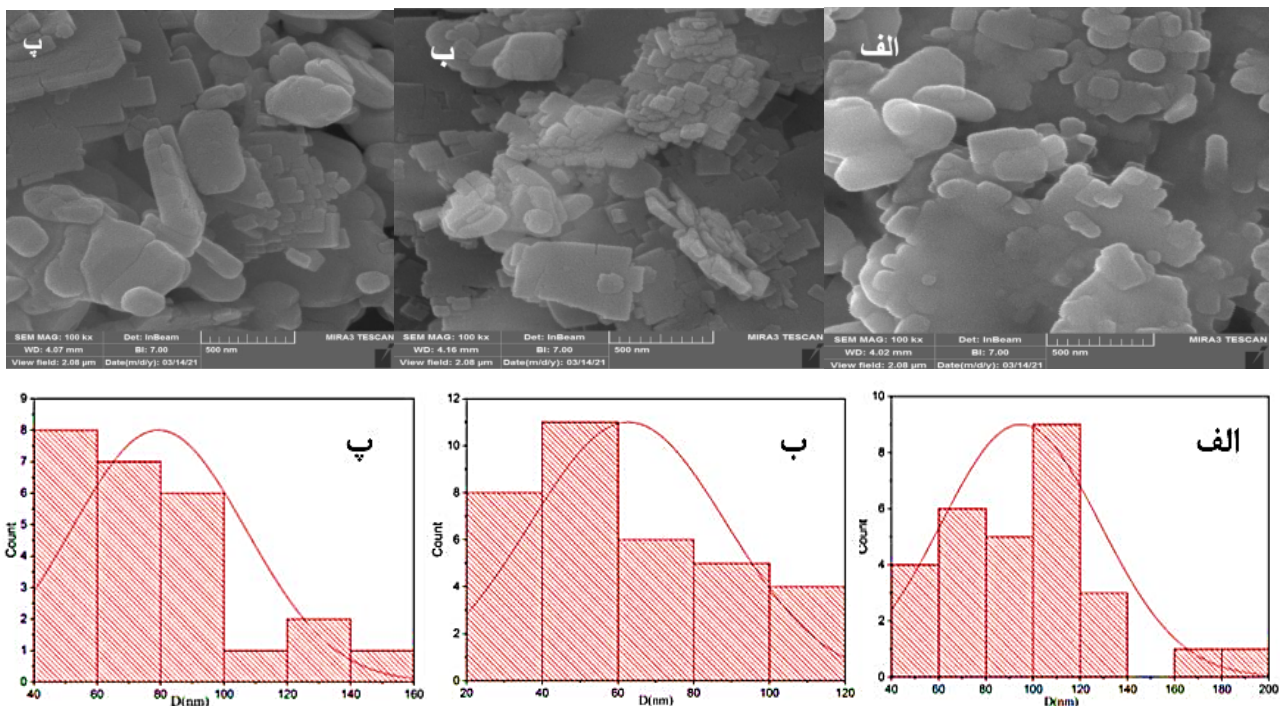
از آن‌جا که عمق دره‌ها نشان دهنده مقدار پیوندها در هر نمونه است و در نمونه ساخته شده بدون روکشگر این عمق بیشتر است، این نمونه دارای ساختار با نقص بسیار کم است.

در شکل ۳، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نانوذرات فریت بیسموت سنتز شده در دمای  $180^\circ\text{C}$  با غلظت ۴ مولار KOH نشان داده شده است. دیده می‌شود که حضور روکشگر باعث تشکیل ساختار منظم‌تر شده است. اندازه ذرات نیز در حضور روکشگر کاهش یافته است، زیرا مولکول‌های روکشگر سرعت رشد ذرات را کاهش داده و منجر به تشکیل نانوذرات کوچکتر شده‌اند [۲۷]. با برنامه دیجیمایزر میانگین اندازه ذرات برای نمونه بدون روکشگر حدود ۹۳ نانومتر، برای نمونه همراه با روکشگر سولفات دو دسیل سدیم حدود ۶۲ نانومتر و برای نمونه با اتیلن‌گلیکول حدود ۸۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. دلیل کاهش اندازه ذرات در حضور روکشگرها آن است که آنها از کلوخه‌ای شدن و انباشت نانو ذرات و تشکیل ذرات بزرگتر جلوگیری می‌کنند. چنان که در شکل ۳ دیده می‌شود، ذرات به شدت تمایل به کلوخه‌ای شدن دارند و بهم چسبیدن دانه‌ها به دلیل 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. چنان که دیده می‌شود، قله‌های تیزی در گستره بین  $400-700\text{cm}^{-1}$  وجود دارد که به پیوندهای موجود در اکسیدهای فلزی مربوط می‌شود. پیوندهای کششی پادمتقارن و خمشی Fe-O در گستره  $400-600\text{cm}^{-1}$  از مشخصه‌های گروه‌های  $\text{FeO}_6$  در سیستم‌های پرووسکایتی است. نوارهای جذبی حدود  $450$  و  $815\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی Fe-O و نوارهای جذبی حدود  $550\text{cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش‌های خمشی O-Fe-O و از ویژگی‌های هشت‌وجهی گروه  $\text{FeO}_6$  در ساختارهای پرووسکایت است. از این رو، همه نمونه‌های ساخته شده در این پژوهش دارای ساختار پرووسکایت هستند که با تک‌فاز بودن نمونه‌های بدون روکشگر براساس الگوهای پراش همخوانی کامل دارد. هم‌چنین نوار جذبی حدود  $1398\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی  $\text{NO}_3^-$  است [۲۲-۲۵]. نوار جذبی پهن در گستره  $3000-3600\text{cm}^{-1}$  نیز در برخی از نمونه‌ها مربوط به ارتعاش‌های کششی O-H و بیانگر وجود رطوبت در نمونه‌هاست [۲۶].



شکل ۲ طیف‌های FT-IR فریت بیسموت بدون روکشگر حضور سولفات دو دسیل سدیم و اتیلن گلیکول.



شکل ۳ تصاویر FESEM فریت بیسموت (الف) بدون روکشگر، (ب) در حضور سولفات دو دسیل سدیم و (پ) در حضور اتیلن گلیکول به همراه نمودار فراوانی آن‌ها.

#### ویژگی‌های نوری

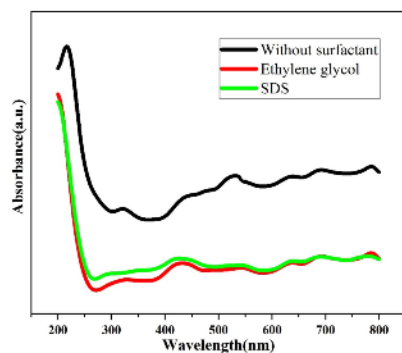
برای بررسی ویژگی‌های نوری از جمله محاسبه گاف انرژی نوری، طیف جذبی UV-vis درگستره طول موج ۸۰۰-۲۰۰ nm برای نانوذرات فریت بیسموت تهیه شد. به این منظور، ۰/۰۱ گرم فریت بیسموت در ۱۰ میلی لیتر اتانول به مدت ۳۰ دقیقه در معرض امضوتی قرار گرفت و سپس طیف جذب آن اندازه‌گیری شد که در شکل ۴ نشان داده شده است. کاهش بیشینه جذب نوری از طول موج ۲۱۶/۷۲ نانومتر برای نمونه بدون روکشگر به طول موج ۲۰۰/۱۲ نانومتر برای هر دو نمونه با روکشگر 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، جابجایی آبی گفته می‌شود [۲۸]. برای تعیین گاف انرژی نوری ( $E_g$ )، از داده‌های جذب UV-vis ( $\alpha$ ) و رابطه تاؤک استفاده شد:

(۲)

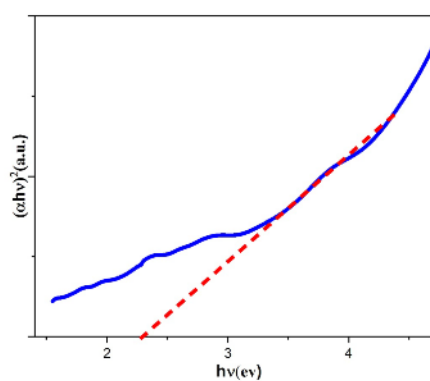
$$(\alpha h\nu)^2 = K(h\nu - E_g)$$

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

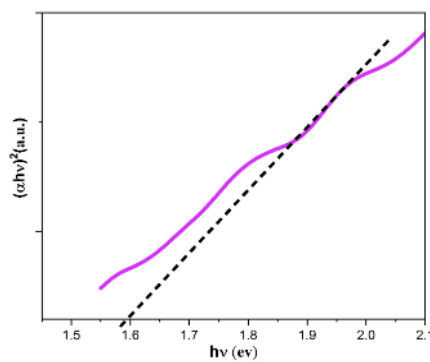
رنگ قرمز کنگو به عنوان یک ماده رنگی برای سنجش فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات فریت بیسموت، انتخاب شد. به این منظور، نخست محلول رنگ قرمز کنگو با غلظت ۱۰ ppm تهیه گردید و هر یک از نانوذرات تولیدی با ۵ mg/ml محلول رنگی در حال هم‌زدن اضافه شد. سپس، نمونه طی فرآیند فوتوکاتالیزوری در یک فوتوراکتور در تاریکی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



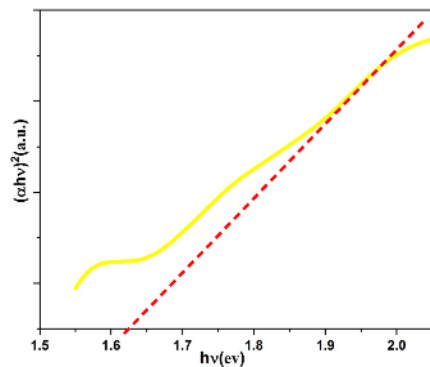
شکل ۴ نمودارهای جذب نسبت به طول موج برای نمونه‌های فریت بیسموت بدون روکشگر و در حضور سولفات دو دسیل سدیم و اتیلن گلیکول.



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



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



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



به ترتیب  $0.0076$  و  $0.0051 \text{ min}^{-1}$  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 فوتوکاتالیزوری بالاتر فریت بیسموت- اتیلن گلیکول و فریت بیسموت - سولفات دو دسیل سدیم در ادامه توضیح داده می‌شود.

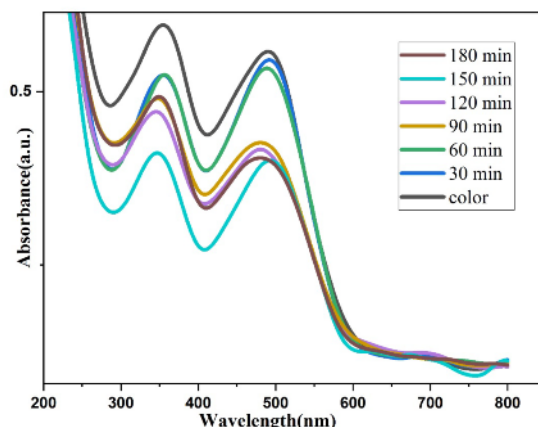
هنگامی که کاتالیزورها پرتوی فرابنفش یا مرئی را از منبع روشنایی جذب می‌کنند، الکترون‌های موجود در نوار ظرفیت آن برانگیخته شده و به نوار رسانش منتقل می‌شوند و در نتیجه جفت الکترون- حفره ایجاد می‌شود. سپس جفت الکترون- حفره به سمت سطح کاتالیزور حرکت کرده و در آنجا با واکنش دهنده‌های آلی جذب شده روی سطح واکنش می‌دهند و سرانجام منجر به تجزیه واکنش دهنده‌های آلی می‌شوند [۳۱،۳۰]. طی این فرآیند، به دلیل تخریب واکنش دهنده‌ها، اغلب باز ترکیب الکترون- حفره ایجاد شده ممکن است به کندی انجام شود. از این رو، کارایی فوتوکاتالیزوری بستگی زیادی به میزان انتقال الکترون- حفره برانگیخته از سطوح انرژی به سطح بلور دارد. چنانکه پیشتر بیان شد، برای واکنش با معرف‌های آلی در فرآیند کاتالیزوری، جفت الکترون- حفره‌ها باید به سطح فوتوکاتالیزور منتقل شوند و از باز ترکیب الکترون- حفره جلوگیری شود. چنانکه می‌دانیم، با کاهش اندازه ذرات فریت بیسموت در حضور روکشگر، میزان باز ترکیب الکترون- حفره‌ها پیش از رسیدن به سطح فوتوکاتالیزور، در طول بلور کاهش می‌یابد [۳۳،۳۲]. در مقابل، اندازه بزرگ ذرات می‌تواند به سرعت باز ترکیب 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 فریت بیسموت در معرض تابش نور مرئی را نشان می‌دهند. چنان که دیده می‌شود، غلظت رنگ به مقدار ۸۰ درصد توسط نانو ذرات تهیه شده با سولفات دو دسیل سدیم از بین رفته است.

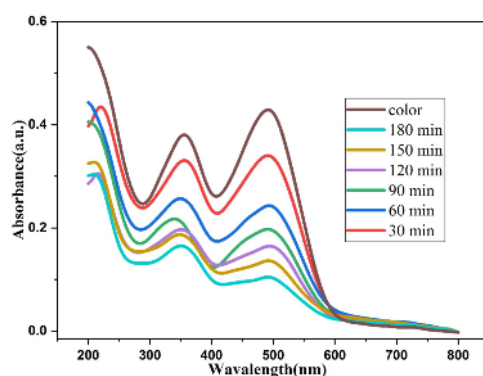
شکل ۱۱ مقدار غلظت نهایی رنگ به غلظت اولیه آن  $(C/C_0)$  را نسبت به مدت زمان تابش نور مرئی نشان می‌دهد. چنان که دیده می‌شود، بیشترین میزان فرایند تجزیه رنگ مربوط به نانوذرات تهیه شده با روکشگر سولفات دو دسیل سدیم بوده پس از گذشت  $180 \text{ min}$  حدود ۸۰٪ رنگ تجزیه گردیده است. هم‌چنین میزان تجزیه رنگ در نانوذرات تهیه شده با اتیلن گلیکول نسبت به غلظت اولیه رنگ حدود ۶۰ درصد و بدون حضور روکشگر حدود ۳۰ درصد است. هم- چنین حرکت شناسی تخریب نوری براساس یک مدل جنبشی واکنش درجه اول و با رابطه زیر ارزیابی شد.

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

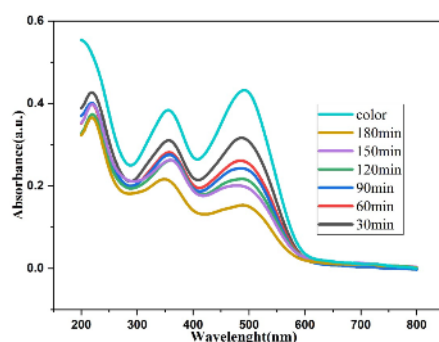
در این رابطه،  $C_0$ ،  $C$  و  $K$  به ترتیب، غلظت اولیه رنگ قرمز کنگو، غلظت آن پس از زمان  $t$  و سرعت تجزیه هستند [۲۹]. شکل ۱۲ تغییرات لگاریتمی غلظت نسبی رنگ قرمز کنگو با زمان فرآیند را نشان می‌دهد. ثابت آهنگ تجزیه رنگ توسط نمونه با توجه به شیب نمودارها تعیین گردید. این مقدار برای نمونه بدون روکشگر، برابر با  $0.0021 \text{ min}^{-1}$  و برای نمونه- های با روکشگرهای سولفات دو دسیل سدیم و اتیلن گلیکول



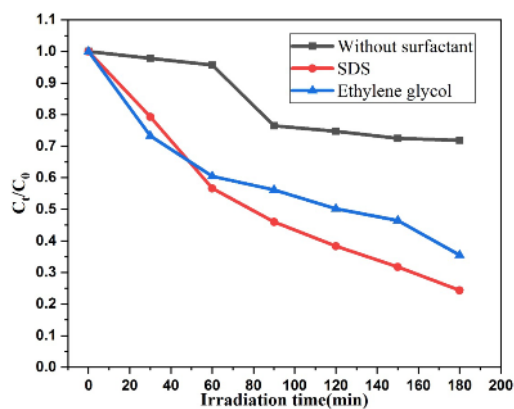
شکل ۸. نمودار جذب رنگ قرمز کنگو در غلظت ۱۰ ppm توسط فریت بیسموت بدون حضور روکشگر.



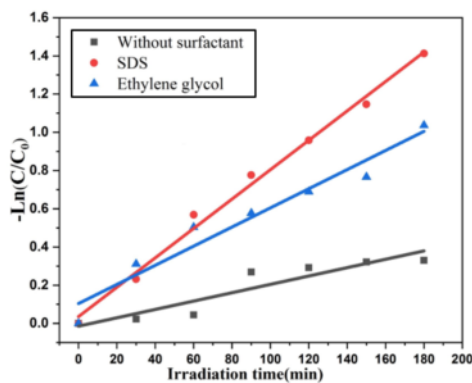
شکل ۹ نمودار جذب رنگ قرمز کنگو در غلظت ۱۰ ppm توسط فریت بیسموت با حضور سولفات دو دسیل سدیم.



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



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



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



## برداشت

در این پژوهش، اثر حضور روکشگرهای اتیلن گلیکول و سولفات دو دسیل سدیم بر ویژگی‌های ساختاری و فوتوکاتالیزوری چندفروئی فریت بیسموت بررسی شد. با توجه به نتایج XRD، فاز خالص فریت بیسموت با غلظت ۴ مولار و دمای واکنش  $180^{\circ}\text{C}$  بدون حضور روکشگر ساخته شد. تصاویر FESEM هم‌چنین نشان داد که ذرات نانومتری هستند، ولی به شدت تمایل به کلوخه‌ای شدن دارند (به هم چسبیدن دانه‌ها به واسطه انرژی سطحی بالای نانوذرات). حضور روکشگر از کلوخه‌ای شدن بیشتر ذرات جلوگیری کرده که نتایج آن در ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری دیده شد. طیف‌سنجی FT-IR نیز نشان داد که فریت بیسموت با ساختار پرووسکایت و نقص بسیار کم در نبود روکشگر ساخته شده است. ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری آن در  $10\text{ ppm}$  رنگ قرمز کنگو بررسی گردید و دیده شد که این نمونه‌ها دارای گاف نوری حدود  $1.6$  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

- [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] Fernández Cirelli A., Ojeda C., Castro M.J.L., Salgot M., "Surfactants in sludge amended 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  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles", *The 19th Int. Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry* (2015).
- [17] Kamel Attar Kar M., Manteghi F., Fazaeli R., "Synthesis of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  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).
- [1] Schmid H., "Multi-ferroic magnetoelectric,," *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  $\text{Bi}_{0.84}\text{Ba}_{0.20}\text{FeO}_3$ ", *Physica B: Condensed mater* 407, 2243 (2012).
- [4] Makhdoom A. R., Akhtar M. J., Rafiq M. A., "Investigation of Transport Behavior in Ba Doped  $\text{BiFeO}_3$ ," *Ceramics International*, No. 38, 3829 (2012).
- [5] Ruetter B., Zvyagin S., Pyatakov A. P., Bush A., Li, Belotelov J.F. V. I., Viehland D., "Magnetic-Field-Induced Phase Transition in  $\text{BiFeO}_3$  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  $\text{SiO}_2$  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., Cavaleiro 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  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  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  $\text{ZnO}$  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  $\text{BiFeO}_3$  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  $\text{TiO}_2$ -Based Photocatalysts," *J. Phys. Chem. B* 102, 10871–10878 (1998).
- [34] Baiju K.V., Shukla S., Sandhya K.S., James J., Warriar 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  $\text{BiFeO}_3$  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  $\text{SrFe}_2\text{O}_4$  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  $\text{BiFeO}_3$  powders by co-precipitation", *J. Exp. Nanosci.*, 8, 341–346 (2013).
- [25] Farhadi S., Zaidi M., "Bismuth ferrite ( $\text{BiFeO}_3$ ) 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).