

## سنتز، مشخصه‌یابی و مطالعه اثر فوتوکاتالیستی نانوذرات تری‌اکسید تنگستن کلسینه‌شده در دماهای مختلف

امید رضایی، حسین محمودی چناری\*، فرهاد اسمعیلی قدسی؛

دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک

دریافت: ۹۶/۴/۲۵

پذیرش: ۹۷/۴/۴

### چکیده

هدف از پژوهش حاضر، سنتز و بررسی خواص ساختاری نانوذرات تری‌اکسید تنگستن است. نمونه‌های تهیه شده به روش هم‌رسوبی در دماهای ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سلیسیوس کلسینه شدند. خواص ساختاری، ترکیبی، ریخت‌شناسی و مولکولی نمونه‌ها به ترتیب با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز انجام گرفت. پارامترهای ساختاری نمونه‌ها با استفاده از روش نظری اندازه-کرنش بررسی شدند. محاسبات نشان می‌دهند که با افزایش دما اندازه ذرات افزایش پیدا می‌کند و از میزان ناخالصی کاسته می‌شود. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه کلسینه شده در ۴۵۰ درجه سلیسیوس در حضور محلول رنگی متیلن آبی بررسی شد.

**واژگان کلیدی:** تری‌اکسید تنگستن، نانوذره، پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی فوریه مادون قرمز، فعالیت فوتوکاتالیستی

\*نویسنده مسئول: Mahmoudi\_hossein@guilan.ac.ir

## مقدمه

تری‌اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) یک اکسید نیم‌رسانای فلزی از نوع n با شکاف انرژی پهن در محدوده ۲/۲ الی ۲/۸ الکترون ولت است. شکل ظاهری این ترکیب به صورت بلورهای زرد رنگ است. فلز تنگستن عده‌های اکسایش متنوعی به صورت‌های  $WO_3$ ،  $WO_2$ ،  $WO_{2.72}$ ،  $WO_9$  و  $WO_{2.96}$  دارد که  $WO_3$  به خاطر مشخصه‌های خاص خود از قبیل فعالیت فوتوکاتالیستی<sup>۱</sup> [۱]، اثر حسگری گازی [۲]، پوشش‌های الکتروکرومیک<sup>۲</sup> [۳] و کاربردهای فوتوکرومیک<sup>۳</sup> [۴] بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این ماده برای شناسایی گازهایی از قبیل  $O_3$  [۵]،  $O_2$  [۶]،  $NO_2$  [۷]،  $NH_3$  [۸]،  $NO$ ،  $H_2S$ ،  $H_2$  [۹] و اتانول مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰]. همچنین قابلیت استفاده در کاتالیست‌ها و دستگاه‌های نوری را نیز دارد. روش‌های مختلفی برای سنتز نانوذرات تری‌اکسید تنگستن استفاده شده است که شامل رسوب دهی بخار شیمیایی ارتقاء یافته پلاسما [۱۱]، سل-ژل<sup>۴</sup> [۱۲]، کندوپاش مگنترون [۱۳]، تبخیر خلأ [۱۴]، تخلیه قوس الکتریکی [۱۵] و روش هم‌رسوبی [۲۵] است. در این پژوهش از روش هم‌رسوبی جهت تهیه نمونه‌ها استفاده شد. در این روش یک ماده محلول در محیط به یک ساختار نامحلول تبدیل می‌شود. رسوب‌گیری شیمیایی بعد از دو مرحله هسته‌زایی و رشد ایجاد می‌شود. مطالعات زیادی توسط محققان در ارتباط با خواص ساختاری و فیزیکی اکسید تنگستن گزارش شده است [۱۶]. در این پژوهش از روش هم‌رسوبی برای سنتز نانوذرات  $WO_3$  استفاده شد و خواص ساختاری، ریخت‌شناسی و فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها نسبت به دمای متفاوت کلسینه‌شدن<sup>۵</sup> بررسی شد.

## ۱. روش‌های آزمایش

### ۱.۱. سنتز

در این پژوهش نانوذرات تری‌اکسید تنگستن با فرمول شیمیایی  $WO_3$  به روش هم‌رسوبی تهیه شده‌اند. مواد شیمیایی مورد استفاده سدیم تنگستات دو آبه<sup>۶</sup> و هیدروکلریک اسید ۳۷٪<sup>۷</sup> هستند که از شرکت مرک<sup>۸</sup> آلمان تهیه شدند. از آن جایی که سدیم تنگستات دو آبه در محیط اسیدی سریع‌تر از محیط‌های دیگر رسوب تشکیل می‌دهد، هیدروکلریک اسید ۳۷٪ به عنوان عامل رسوب دهی و آب مقطر به عنوان حلال انتخاب شد. ابتدا ۱۰ گرم از ماده سدیم تنگستات دو آبه به ۵۰ سی‌سی آب مقطر اضافه و در دمای اتاق و فشار هوای محیط با مگنت هم زده شد. ۵ سی‌سی هیدروکلریک اسید به همین مقدار آب مقطر اضافه شد و آرام آرام به محلول قبلی که در حال خوردن بود، اضافه شد. نسبت ماده

1 Photocatalyst  
2 Electrochromic  
3 Photochromic  
4 Sol gel  
5 Calcination  
6  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$   
7 HCl  
8 Merck

سدیم تنگستات دو آبه به آب مقطر، ۱ به ۳ و نسبت هیدروکلریک اسید لازم برای واکنش با سدیم تنگستات دو آبه، ۵ سی‌سی به ازای هر ۱۰ گرم در نظر گرفته شد. رسوب تهیه شده از محلول، که به رنگ زرد درآمد، به مدت ۳ ساعت و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد. به منظور دفع ناخالصی، نمونه‌های تهیه شده در دماهای ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سلسیوس کلسینه شدند و در نهایت برای مطالعه ساختار بلوری و ریخت‌شناسی نمونه‌ها از دستگاه پراش پرتو ایکس با تابش  $\text{Cu-K}\alpha$  و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد.

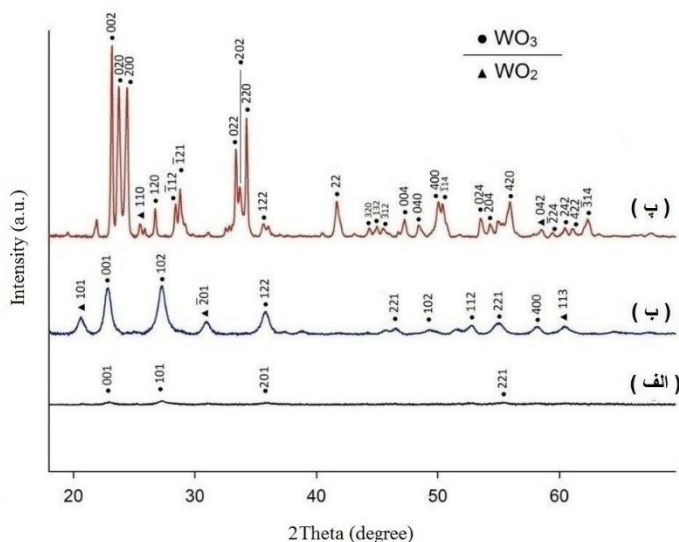
## ۲.۲. آزمایش فوتوکاتالیستی

بررسی تأثیر اندازه ذرات بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی با اضافه کردن نانوذرات  $\text{WO}_3$  کلسینه شده در دماهای ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سلسیوس به محلول آبی متیلن آبی<sup>۹</sup> انجام گرفت. برای این کار ۰/۱ گرم از نانوذرات  $\text{WO}_3$  را به ۱۰۰ سی‌سی محلول ۵ میلی‌گرم بر لیتری<sup>۱۰</sup> اضافه شد و در زیر تابش نور مرئی از لامپ با مدل Halonix Metal Halide LAMP 400W قرار گرفت. علاوه بر این تأثیر فاصله لامپ از محلول (که در حال هم خوردن بود) در حالت‌های ۱۰ و ۲۵ سانتی‌متر برای نمونه کلسینه شده در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس ارزیابی شد و برای کاهش بیش‌تر جذب محلول رنگ متیلن آبی، مقدار ۱۵۰ میکرولیتر هیدروژن پراکسید<sup>۱۱</sup> به محلول اضافه شد.

<sup>9</sup> Methylene Blue

10 ppm

<sup>11</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$



شکل ۱: نقش پراش پرتو X نانوذرات WO<sub>3</sub> در حالت‌های (الف) بدون دمای کلسینه. (ب) کلسینه‌شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس. (پ) کلسینه‌شده در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس.

### ۳.۱. بحث و بررسی نتایج آزمایش‌ها

#### ۳.۲. طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس

الگوی پراش پرتو ایکس<sup>۱۲</sup> نانو ذرات تری‌اکسید تنگستن WO<sub>3</sub> کلسینه شده در شکل (۱) نشان داده شده است. آنالیز فاز الگوی پراش نشان می‌دهد که نمونه‌های کلسینه شده در دماهای ۴۰۰°C و ۴۵۰°C به ترتیب دارای ساختارهای هگزاگونال با شماره کارت مرجع ۱۳۸۷-۰۳۳-۰۰ و مونوکلینیک با شماره کارت مرجع ۰۷۴۷-۰۲۴-۰۰ هستند. حضور قله‌های اضافی در الگوی پراش نشان دهنده یک ساختار بس بلور است. هم‌چنین حضور قله‌های پراشیده مربوط به ساختار WO<sub>2</sub> نشان دهنده تپی جای‌های اکسیژن در ساختار کریستالی نمونه‌های سنتز شده است. محاسبه پارامترهای میکرو ساختار از قبیل اندازه بلورک‌ها و هم‌چنین کرنش شبکه با استفاده از مدل اندازه - کرنش SSP<sup>۱۳</sup> تخمین زده شد. [۱۷] در این روش روابط زیر برقرارند:

$$(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta)^2 = \frac{k}{D} (d_{hkl}^2\beta_{hkl}\cos\theta) + \left(\frac{\epsilon}{2}\right)^2 \quad (1)$$

<sup>12</sup> X-Ray Diffraction Pattern (XRD)

<sup>13</sup> Size Strain Plot method

که  $k$  یک ثابت مربوط به شکل ذرات است و برای ذرات کروی دارای مقدار  $3/4$  است.  $\varepsilon$  کرنش شبکه و  $D$  اندازه بلورکها را بیان می‌کند.  $\theta$  زاویه براگ و  $d_{hkl}$  فاصله بین صفحات است که برای هر ساختار با رابطه خاصی تعریف می‌شود.  $\beta_{hkl}$  پهنای پیک براگ در نصف بیشینه ارتفاع پیک‌های پراش است و از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\beta_{hkl}^2 = \beta_{measured}^2 - \beta_{instrument}^2 \quad (2)$$

روابط (۳) و (۴) به ترتیب مربوط به ساختارهای هگزاگونال<sup>۱۴</sup> و مونوکلینیک<sup>۱۵</sup> هستند.

$$d_{hkl} = \left[ \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1/2} \quad (3)$$

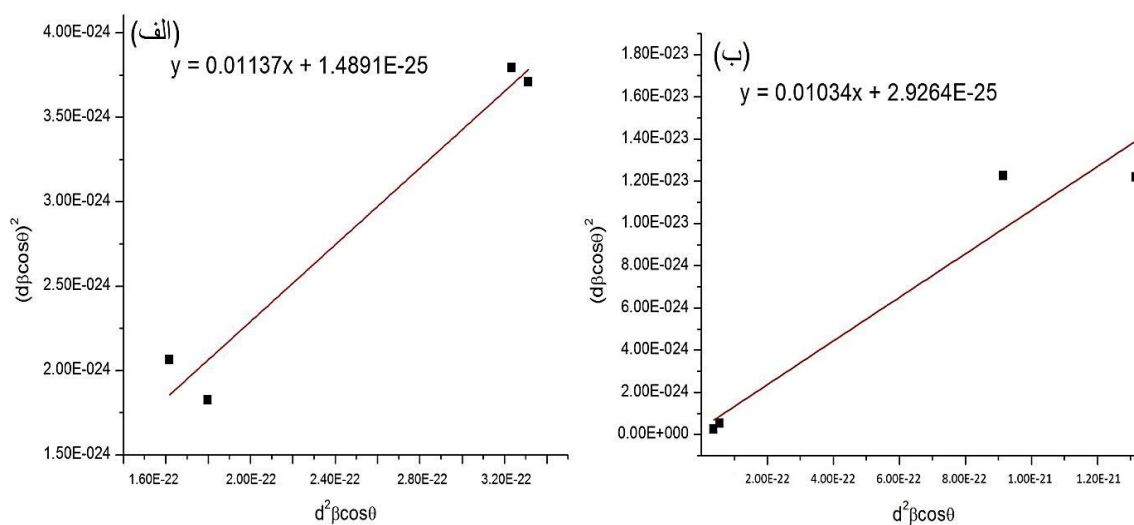
$$d_{hkl} = \left[ \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \theta}{ac} \right) / (\sin^2 \beta) + \frac{k^2}{b^2} \right]^{-1/2} \quad (4)$$

با استفاده از نرم‌افزار آنالیز پرتو ایکس<sup>۱۶</sup> داده‌های لازم جهت رسم نمودار رگرسیون محور  $(d_{hkl} \beta_{hkl} \cos \theta)^2$  بر حسب  $(d_{hkl}^2 \beta_{hkl} \cos \theta)$  استخراج شد. اندازه بلورکها و کرنش شبکه از شیب خط و عرض از مبدأ با استفاده از رابطه (۱) به دست آمد. شکل (۲) نمودارهای رگرسیون مربوط به نانوذرات اکسید تنگستن کلسینه شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. با انتخاب چهار قله به عنوان چهار نقطه از نمودارهای رگرسیون از هر نمونه، با در نظر گرفتن شیب و عرض از مبدأ به دست آمده از خط رگرسیون و با توجه به روابط مورد نیاز از روش اندازه-کرنش، اندازه بلورکها و کرنش شبکه به دست آمدند. در این روش با فرض بر این که الگوی مربوط به اندازه بلورکها با تابع لورنتس و الگوی مربوط به کرنش شبکه‌ای با تابع گاوسی توصیف می‌شود، به اطلاعات بازگشتی از زوایای بالا به دلیل دقت پایین اهمیت کمی داده می‌شود.

14 Hexagonal

15 Monoclinic

16 Xpert High Score

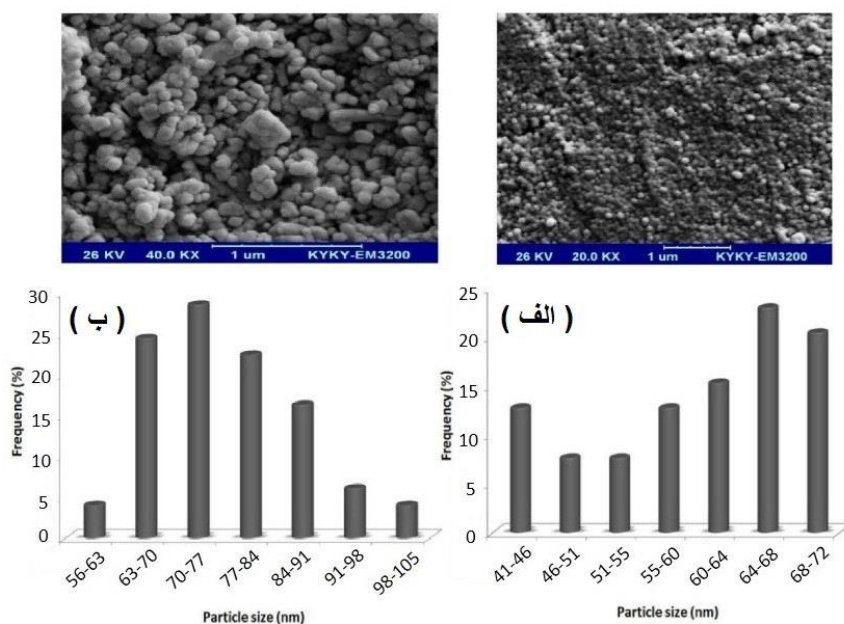


شکل ۲: نمودارهای رگراسیون سایز – استرین مدل نانوکریستال‌های  $WO_3$  کلسینه شده در دماهای (الف) ۴۰۰ و (ب) ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد

### ۳.۳.۲. تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی

در شکل (۳) ریخت‌شناسی سطوح نانوذرات اکسید تنگستن کلسینه شده در دمای مختلف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱۷</sup> نشان داده شده است. تصاویر نشان می‌دهد که نانوذرات تهیه شده به صورت یکنواخت در اشکال کروی توزیع شده‌اند و تجمع و تراکم بیشتری از نانوذرات کلسینه شده در دمای بالاتر (۴۵۰ درجه سلسیوس) مورد تأیید است. نتایج تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی توزیع نانوذرات در اندازه‌های مختلف را تأیید می‌کند.

<sup>17</sup> Scanning Electron Microscopy (SEM)



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به همراه تخمین اندازه نانوذرات WO<sub>3</sub> کلسینه‌شده در دماهای (الف) ۴۰۰ و (ب) ۴۵۰ درجه سلسیوس.

در مجموع اختلاف ناچیز مشاهده شده در اندازه بلورک‌ها که به کمک روش پراش پرتو ایکس به دست آمده و اندازه نانوذرات که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تخمین زده شده می‌تواند به این علت بوده باشد که بخش عمده نانوذرات شکل بلوری داشته ولی افزایش دمای کلسینه سبب انباشتگی و اختلاف بیش‌تر در اندازه نانوذره و بلورک شده است. علت افزایش اندازه بلورک‌ها در اثر افزایش دما می‌تواند ناشی از حذف مرز دانه‌ها بین بلورک‌ها باشد که در نتیجه آن بلورک‌ها به هم متصل و تشکیل بلورک‌هایی با اندازه‌های بزرگ‌تر می‌دهند. جدول ۱، محاسبات مربوط به پارامترهای اندازه ذرات، اندازه بلورک‌ها، کرنش و پارامترهای شبکه در دو دمای کلسینه متفاوت را که به ترتیب با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و روش اندازه-کرنش تعیین شده، نشان می‌دهد.

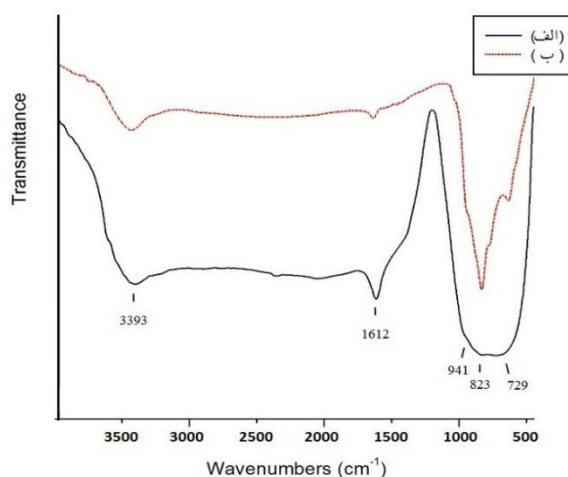
جدول ۱: محاسبه پارامترهای مربوط به اندازه ذرات و کرنش شبکه

دمای کلسینه (°C)	مدل SSP (آنالیز XRD)			تصویربرداری SEM
	پارامتر شبکه (Å)	اندازه بلورک (nm)	کرنش (ε)	میانگین اندازه نانوذرات (nm)
۴۰۰	$a = 7,298$ $b = 7,298$ $c = 3,899$	۶۵,۹۶	$7,718 \times 10^{-13}$	۶۶,۰۸
۴۵۰	$a = 7,297$ $b = 7,539$ $c = 7,688$	۷۲,۵۳	$1,082 \times 10^{-12}$	۸۱,۳۷

نتایج نشان می‌دهند که با افزایش دمای کلسینه و در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  با حذف ناخالصی‌های بین شبکه‌ای، شدت قله‌ها در زاویه‌های مربوط به طیف پراش پرتو ایکس بیشتر شده و اندازه بلورک‌ها از  $65/97$  نانومتر به  $72/53$  نانومتر افزایش یافته است.

### ۳.۳. طیف‌نمایی تبدیل فوریه فروسرخ

بررسی مربوط به نوع پیوندهای شیمیایی موجود در نانوذرات  $\text{WO}_3$  با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز<sup>۱۸</sup> انجام شد (شکل ۴).



شکل ۴: طیف FT-IR نانوذرات  $\text{WO}_3$  کلسینه‌شده در دماهای (الف) ۴۰۰ و (ب) ۴۵۰ درجه سلسیوس.

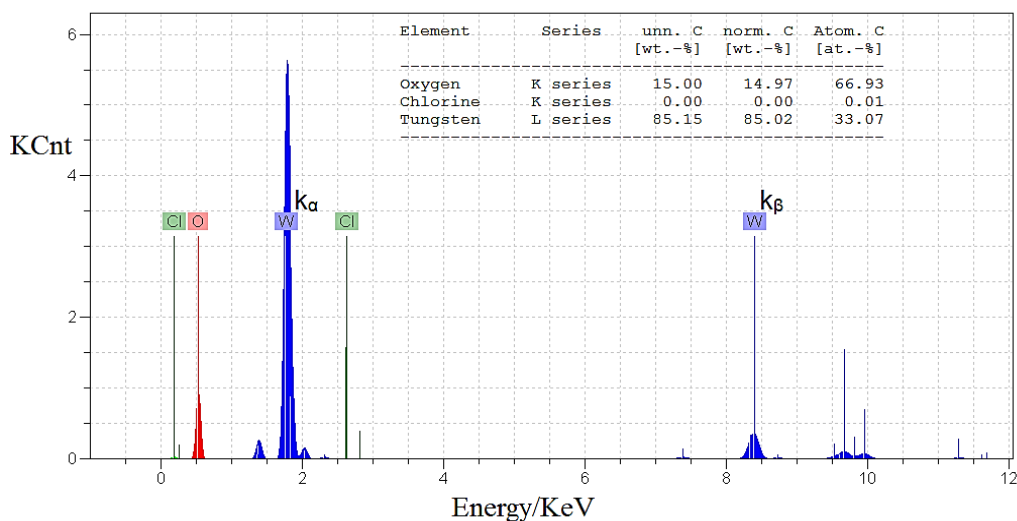
<sup>18</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)



وجود نوار جذب در  $3393 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به دلیل وجود ارتعاشات کششی بین ساختار نانوذرات و گروه  $\text{WO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  نسبت داد. جذب در محدوده  $1612 \text{ cm}^{-1}$  به دلیل ارتعاشات خمشی بین صفحه‌ها و حضور گروه‌های  $\text{WO} \dots \text{OH}$  است. نوار جذب  $729 \text{ cm}^{-1}$  در نمونه کلسینه‌شده در دمای  $400$  درجه سلسیوس، که مربوط به ارتعاشات خمشی بین صفحه‌ای گروه‌های  $\text{W-O-W}$  است، با افزایش دما به  $450$  درجه سلسیوس و حذف درصد زیادی از ناخالصی‌های بین شبکه‌ای پدیدار می‌شود. نوار جذب در محدوده  $930 \text{ cm}^{-1}$  و  $823 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به گروه‌های  $\text{W=O}$ ،  $\text{W-O}$  و ارتعاشات قوی مربوط به ترکیبات غیر آلی (گروه  $\text{W-O-W}$ ) می‌باشند [۲۰-۱۸].

#### ۴.۳. ۴. طیف‌نمایی پاشندگی انرژی پرتو ایکس

در شکل (۵) آنالیز شیمیایی نانوپودر با استفاده از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۱۹</sup> نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که مواد سنتز شده شامل عناصر  $\text{W}$  و  $\text{O}$  هستند. حضور دو قله برای تنگستن در انرژی‌های متفاوت  $\text{W}(k_\alpha)$  و  $\text{W}(k_\beta)$  به ترتیب مربوط به انرژی گذار الکترون از پوسته خارجی  $\text{L}$  و  $\text{M}$  به پوسته داخلی  $\text{K}$  می‌باشد که به شکل پرتو ایکس آشکار می‌شود.  $\text{Cl}$  ناچیز موجود در آنالیز مربوط به هیدروکلریک اسید  $37\%$  به عنوان حلال مورد استفاده جهت سنتز محصول است.

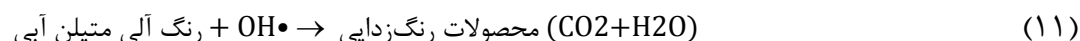
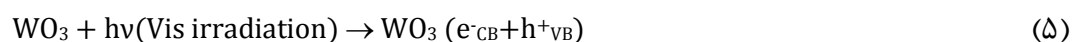


شکل ۵: طیف EDS نانوذرات  $\text{WO}_3$  کلسینه‌شده در دمای  $450$  درجه سلسیوس

<sup>19</sup> Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)

## ۵.۳.۵. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی

امروزه پساب‌های حاصل از صنایع مختلف بدلیل اینکه حاوی آلاینده‌های آلی مانند رنگزها هستند، در سرتا سر دنیا مشکلی جدی به شمار می‌آیند [۲۱]. استفاده از فوتوکاتالیست در مقیاس نانو، که به طور عمده اکسیدهای جامد نیم‌رسانا هستند، روشی امیدبخش برای بهبود خاصیت مواد فوتوکاتالیست و تجاری‌سازی آن‌ها به شمار می‌رود [۲۲]. فوتوکاتالیست ماده‌ای است که واکنش‌های شیمیایی میان مواد را توسط تابش نور تغییر می‌دهد. با تابش نور مرئی به سطح نیم‌رسانا، الکترون از نوار ظرفیت کننده شده و به نوار رسانش گذار انجام می‌دهد و یک حفره در نوار ظرفیت ایجاد می‌شود. حفره‌های تولید شده در طی یک واکنش اکسایش با آب جذب می‌شوند و در سطح نیم‌رسانا واکنش داده و تولید رادیکال هیدروکسیل<sup>۲۰</sup> و هیدروژن سوپراکسید می‌کند. دو رادیکال سوپر اکسید و هیدروکسیل بسیار فعال و واکنش پذیر بود و با ترکیبات آلی و آلودگی‌های مختلف واکنش داده و موجب تجزیه آن‌ها می‌شوند [۲۳]. مکانیزم کاتالیزوری از رنگینه متیلن آبی در روابط زیر بیان شده است.




---

<sup>20</sup> •OH

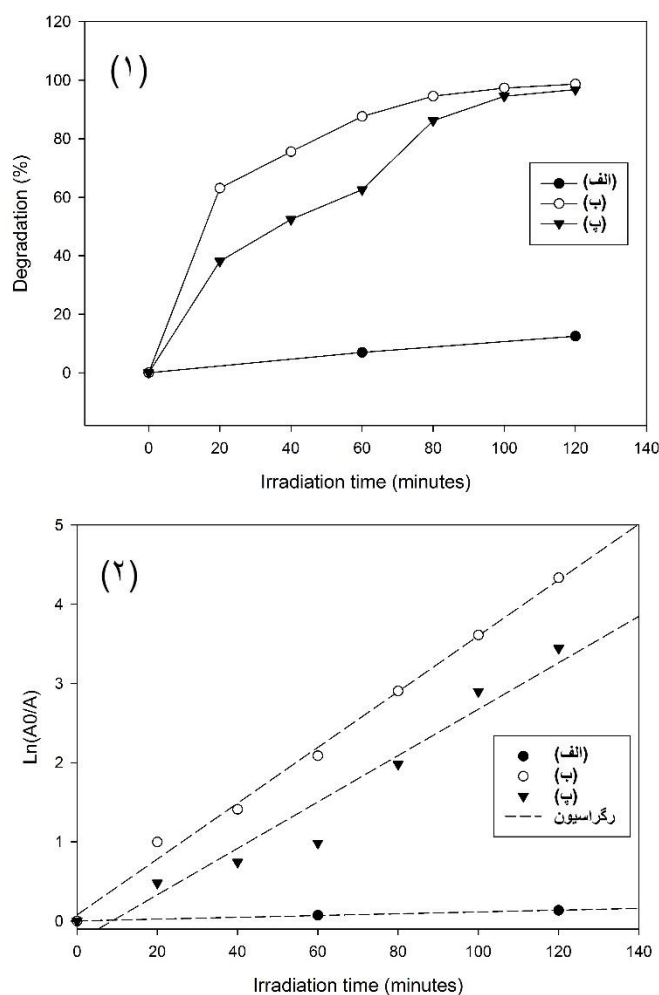
بررسی اثر اندازه نانوذرات بر روی رنگ‌زدایی محلول متیلن آبی با اضافه کردن نانوذرات کلسینه شده در دماهای ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سلسیوس به محلول رنگی متیلن آبی انجام گرفت.

برای بررسی میزان کاهش قله جذب متیلن آبی در ناحیه طیف مرئی از رابطه (۹) استفاده شد:

$$\text{degradation}(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (12)$$

در این رابطه  $A_0$  و  $A_t$  به ترتیب میزان جذب محلول آبی متیلن بلو تحت تابش در ابتدا و زمان  $t$  است. فعالیت فوتوکاتالیستی در سطح نیم‌رسانای اکسید تنگستن را می‌توان با مدل لانگمویر-هینشلوود<sup>۲۱</sup> مورد ارزیابی قرار داد [۲۴]. در این مدل که با رابطه  $\ln(A_0/A_t) = kt$  بیان می‌شود،  $A_0$  و  $A_t$  به ترتیب جذب محلول در زمان‌های  $t_0$  و  $t$  را بیان می‌کنند و  $k$  نیز ثابت سرعت واکنش ظاهری است. شکل (۶) نمودارهای رنگ‌زدایی و ثابت رنگ‌زدایی از محلول متیلن آبی توسط نانوذرات تری‌اکسید تنگستن کلسینه‌شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. ثابت رنگ‌زدایی  $k$  برای حالت بدون کاتالیست ( $\text{min}^{-1}$ )  $1/1 \times 10^{-3}$  و برای رنگ‌زدایی از محلول رنگی آغشته به نانوذرت تری‌اکسید تنگستن کلسینه شده در دماهای ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سلسیوس به ترتیب مقدار ( $\text{min}^{-1}$ )  $35/2 \times 10^{-3}$  و ( $\text{min}^{-1}$ )  $29/3 \times 10^{-3}$  به دست آمد (شکل ۶-۲). با مقایسه شکل (۶) و نتایج میانگین ذرات از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل ۳) می‌توان نتیجه گرفت که فعالیت رنگ‌زدایی در محلول رنگی آغشته به نانوذرات ۴۰۰ درجه سلسیوس با اندازه ذرات ۶۵/۹۷ نانومتر به نسبت بیش‌تر از نمونه دیگر با اندازه ذرات ۷۲/۵۳ نانومتر است. این را می‌توان ناشی از نسبت سطح به حجم بالاتر نانوذرات کلسینه‌شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس در مقایسه با نانوذرات کلسینه‌شده در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس دانست. هر چه نسبت سطح به حجم کاتالیست مورد استفاده بیش‌تر باشد در نتیجه میزان انرژی بیش‌تری از تابش نور مرئی دریافت می‌کند. این امر سبب می‌شود که جفت الکترون-حفره بیش‌تری در واکنش‌های رنگ‌زدایی ایجاد شود و باعث افزایش رنگ‌زدایی از محلول رنگی شود.

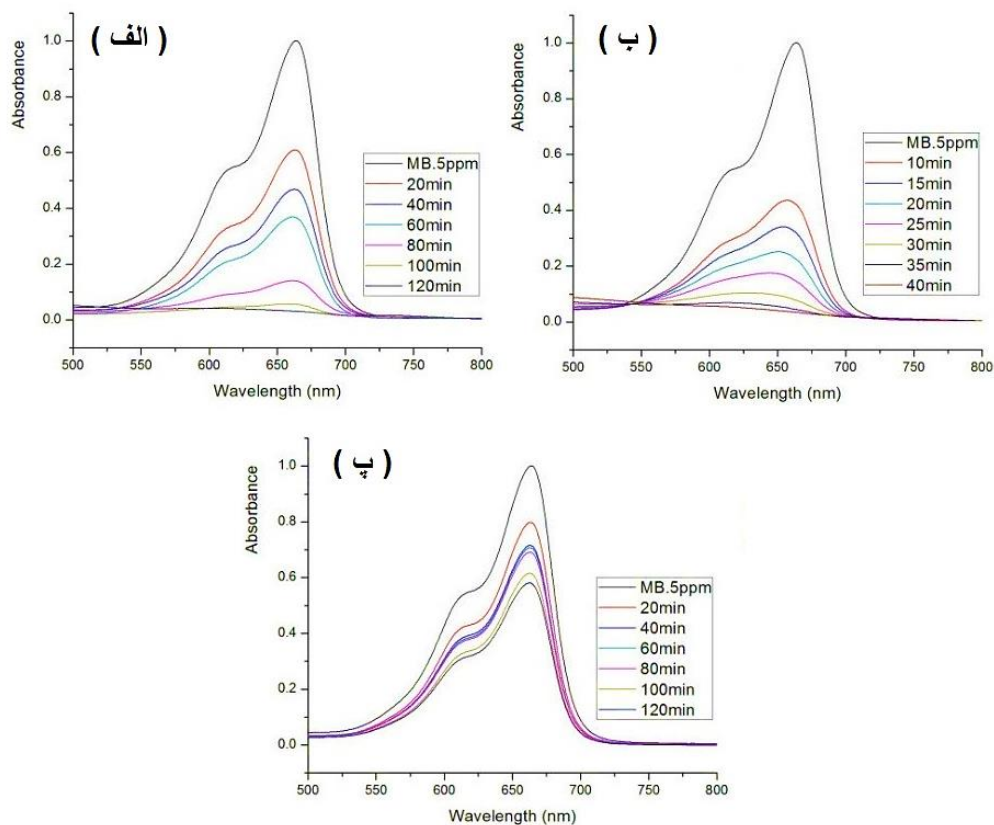
<sup>21</sup> Langmuir-Hinshelwood



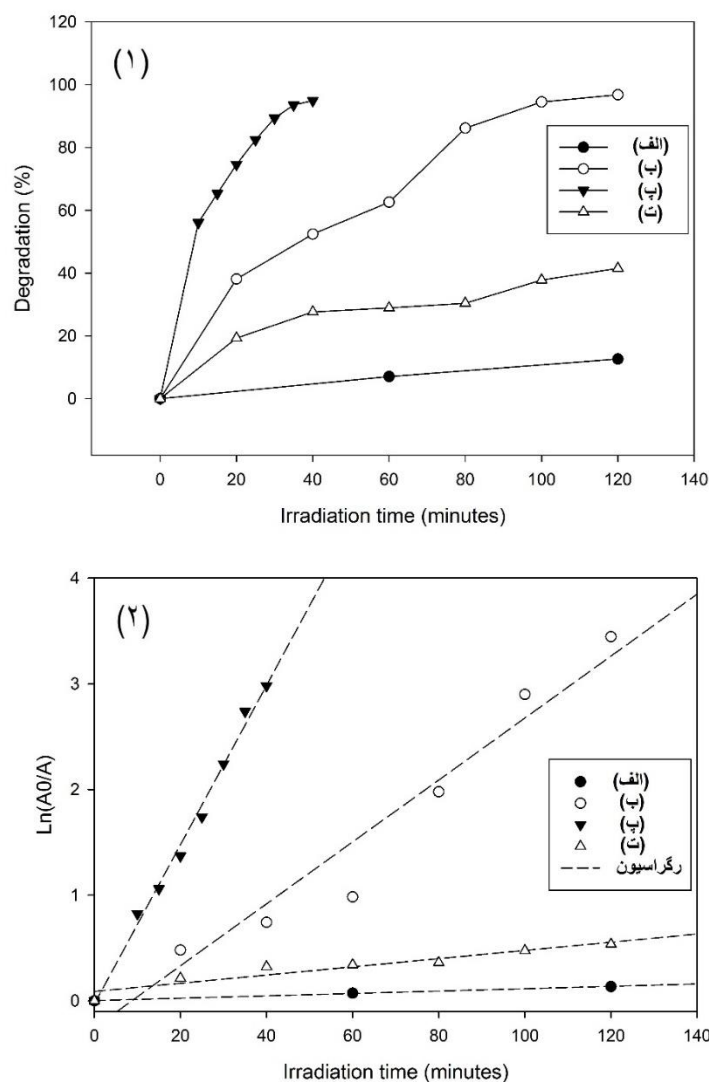
شکل ۶: نمودار (۱) رنگ‌زدایی و (۲) ثابت رنگ‌زدایی از محلول‌های رنگی متیلن آبی در حالت‌های (الف) بدون کاتالیست، آغشته به نانوذرات اکسید تنگستن کلسینه‌شده در دماهای (ب) ۴۰۰ و (پ) ۴۵۰ درجه سلسیوس در فاصله ۱۰ سانتی‌متر از لامپ مرئی.

به منظور بررسی تأثیر فاصله لامپ تا محلول روی فعالیت فوتوکاتالیستی، از نمونه نانوذره کلسینه شده در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس، به دلیل داشتن ناخالصی کم‌تر و شکل‌گرفتنی بهتر ساختار بلوری نسبت به نمونه کلسینه‌شده در دمای پایین‌تر، در حضور محلول رنگی متیلن آبی استفاده شد. شکل (۷) طیف جذب محلول رنگی متیلن آبی آغشته به نانوذرات  $WO_3$  را در فواصل مختلف از لامپ با طول موج مرئی و با اضافه کردن هیدروژن پراکسید نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که قله جذب در حالتی که فاصله منبع نوری از محلول ۱۰ سانتی‌متر است، بیش‌تر از حالتی است که فاصله لامپ از محلول ۲۵ سانتی‌متر است. این را می‌توان به رسیدن فوتون‌های بیش‌تر به نانوذرات تری اکسید تنگستن در فاصله کم‌تر نسبت داد. برای کاستن مدت زمان کاهش قله جذب، ۱۵۰ میکرولیتر هیدروژن پراکسید به محلول متیلن

بلو اضافه شد. در شکل (۸-۱)، درصد کاهش قله جذب از محلول‌های رنگی آغشته به نانوذرات تری اکسید تنگستن در شرایط مختلف نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که در مدت زمان ۴۰ دقیقه قله جذب به اندازه ۹۴٪ کاهش پیدا کرده است.



شکل ۷: طیف جذب از محلول‌های رنگی متیلن آبی آغشته به نانوذرات WO<sub>3</sub> کلسینه‌شده در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس در حالت‌های (الف) فاصله از لامپ ۱۰ سانتیمتر، (ب) فاصله از لامپ ۱۰ سانتیمتر حاوی ۱۵۰ میکرولیتر H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و (پ) فاصله از لامپ ۲۵ سانتیمتر



شکل ۸: نمودار (۱) رنگزدایی و (۲) ثابت رنگزدایی از محلول‌های رنگی متیلن بلو در حالت‌های (الف) بدون کاتالیست، آغشته به نانوذرات اکسید تنگستن کلسینه شده در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس در (ب) فاصله از لامپ ۱۰ سانتی‌متر (پ) فاصله از لامپ ۱۰ سانتی‌متر حاوی ۱۵۰ میکرولیتر  $H_2O_2$  و (ت) فاصله از لامپ ۲۵ سانتی‌متر.

ثابت رنگزدایی  $k$  برای حالت‌های (ب)، (پ) و (ت) به ترتیب در حدود  $(\text{min}^{-1}) 2.9/3 \times 10^{-3}$ ،  $(\text{min}^{-1}) 7.5/4 \times 10^{-3}$  و  $(\text{min}^{-1}) 3/9 \times 10^{-3}$  به دست آمد. از شکل (۸) می‌توان نتیجه گرفت که کاهش فاصله تابش لامپ تا محلول در کاهش قله جذب متیلن آبی مؤثر است. بدین ترتیب که هر چه محلول به منبع نوری نزدیک‌تر باشد، تعداد فوتون بیش‌تری به

نانوذرات  $WO_3$  می‌رسد. از این‌رو در فرآیند تشکیل الکترون - حفره و هم‌چنین کاهش قله جذب متیلن آبی تسریع ایجاد می‌شود.

### نتیجه‌گیری

نانوذرات  $WO_3$  به روش هم‌رسوبی تهیه و در دماهای ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سلسیوس کلسینه شدند. بررسی‌های مربوط به مشخصه ساختاری، ریخت‌شناسی و ساختار شیمیایی محصول با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌نمایی پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)، میکروسکوپ الکترونی (SEM) و روش طیف‌نمایی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) انجام شد. محاسبات مربوط به پارامترهای ریزساختاری انجام گرفته به کمک مدل اندازه - کرنش نشان می‌دهند که اندازه بلورک‌ها با افزایش دمای کلسینه از ۶۵/۹۶ نانومتر به ۷۲/۵۳ نانومتر افزایش می‌یابند. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های کلسینه شده در دماهای مختلف نشان داد که هرچه نسبت سطح به حجم نانوذرات سنتز شده بیشتر باشد فعالیت فوتوکاتالیستی و رنگ‌دایی بهتری را می‌توان مشاهده کرد. از نمونه نانوذره کلسینه شده در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس، به دلیل وجود ناخالصی کم‌تر برای بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی استفاده شد. نتایج آزمایش فوتوکاتالیستی نشان می‌دهد که کاهش فاصله لامپ تا محلول آغشته به نمونه نانوذره باعث افزایش رنگ‌دایی محلول آبی می‌شود. هم‌چنین افزودن میزان معینی از هیدروژن پراکسید سبب افزایش رنگ‌دایی محلول آبی متیلن بلو به اندازه ۹۴٪ در مدت زمان ۴۰ دقیقه می‌شود.

### منابع

1. A. Fakhri, S. Behrouz, "Photocatalytic properties of tungsten trioxide( $WO_3$ ) nanoparticles for degradation of Lidocaine under visible and sunlight irradiation", *Sol Energy*, 112 (2015) 163-168.
2. Huijuan Xia, Yan Wang, Fanhong Kong, Shurong Wang, Baolin Zhu, Xianzhi Guo, Jun Zhang, Yanmei Wang, Shihua Wu, "Au-doped  $WO_3$ -based sensor for  $NO_2$  detection at low operating temperature", *SENSOR Actuat B-Chem*, 134(2008) 133-139.
3. C.G. Granqvist, "Electrochromic tungsten oxide films", *Sol Energ Mat Sol C*, 60 (2000) 201-262.
4. C. O. Avellaneda, L. O. S. Bulhoes, "Photochromic properties of  $WO_3$  and  $WO_3: X$  ( $X=Ti, Nb, Ta$  and  $Zr$ ) thin film", *Solid State Ionics*, 165 (2003) 117-121.

5. C. Cantalini, W. Wlodarski, Y. Li, M. Passacantando, S. Santucci, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, "Investigation on the O<sub>3</sub> sensitivity properties of WO<sub>3</sub> thin films prepared by sol-gel, thermal evaporation and rf sputtering techniques", *Sensor Actuat B-Chem*, 64(2000) 182–188.
6. K. Galatsis, Y. X. Li, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh, "Sol-gel prepared MoO<sub>3</sub> -WO<sub>3</sub> thin-films for O<sub>2</sub> gas sensing", *SENSOR Actuat B-Chem*, 77 (2001) 478–483.
7. Mingda Li, Ming Hu, Dingli Jia, Shuangyun Ma, Wenjun Yan, "NO<sub>2</sub>-sensing properties based on the nanocomposite of n-WO<sub>3-x</sub>/n-porous silicon at room temperature", *Sensor Actuat B-Chem*, 186 (2013) 140–147.
8. X. Wang, N. Miura, N. Yamazoe, "Study of WO<sub>3</sub>-based sensing materials for NH<sub>3</sub> and NO detection", *SENSOR Actuat B-Chem*, 66 (2000) 74–76.
9. Imre Miklo's Szilágyi, Sami Saukko, János Mizsei, Attila L. Tóth, János Madarász, György Pokol, "Gas sensing selectivity of hexagonal and monoclinic WO<sub>3</sub> to H<sub>2</sub>S", *Solid State Sci*, 12 (2010) 1857–1860.
10. Jun Zhang, Xianghong Liu, Mijuan Xu, Xianzhi Guo, Shihua Wu, Shoumin Zhang, Shurong Wang, "Pt clusters supported on WO<sub>3</sub> for ethanol detection", *Sensor Actuat B-Chem*, 147 (2010) 185–190.
11. W.B. Henley and G. J. Sacks, "Deposition of Electrochromic Tungsten Oxide Thin Films by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition", *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1045-1050.
12. Diah Susanti, A. A. Gede Pradnyana Diputra, Lucky Tananta, Hariyati Purwaningsih, George Endri Kusuma, Chenhao Wang, Shaoju Shih, Yingsheng Huang, "WO<sub>3</sub> nanomaterials synthesized via a sol-gel method and calcination for use as a CO gas sensor", *Front. Chem. Sci. Eng.* 8 (2014) 179-187.
13. Monu Verma, Ramesh Chandra, Vinod Kumar Gupta, "Synthesis of magnetron sputtered WO<sub>3</sub> nanoparticles-degradation of 2-chloroethyl ethyl sulfide and dimethyl methyl phosphonate", *Journal of Colloid and Interface Science*, 453 (2015) 60-68.



14. A.Arfaoui, S.Touihri, A.Mhamdi, A.Labidib, T.Manoubi, "Structural, morphological, gas sensing and photocatalytic characterization of MoO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> thin films prepared by the thermal vacuum evaporation technique", *Applied Surface Science*, 357 (2015) 1089-1096.
15. A.A.Ashkarran, A.Iraji zad, M.M.Ahadian, S.A.Mahdavi Ardakani, "Synthesis and photocatalytic activity of WO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by the arc discharge method in deionized water, *Nanotechnology*, 19 (2008) 195709–195715.
16. A.Martínez-de la Cruz, D.Sánchez Martínez, E.Lopez Cue'llar,"Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by the precipitation method: Evaluation of photocatalytic activity under vis-irradiation", *Solid State Sci*, 12 (2010) 88–94.
17. Yendrapati Taraka Prubhu, kalagadda Venkateswara Roa, Vemula Sessa Sai Kumar, Bandla Siva Kumari," X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation", *World Journal of Nano Science and Engineering*, 4 (2014) 21-28.
18. V.B.Kumar, D.Mohanta," Formation of nanoscale tungsten oxide structures and colouration characteristics", *Bull. Mater. Sci.*, 34 (2011) 435–442.
19. John Wiley & Sons Ltd, "Computational Intelligence, An Introduction, Second Edition", The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, Page 36 (2007).
20. John Coates, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, pp. 10815–10837, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.
21. N, Daneshvar, D, salari, A.R, Khataee, "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters", *Journal of photochemistry and photobiology A:chemistry* 157 (2003) 111-116.
22. Zhang, M., Sheng, G., Fu, J., An, T., Wang, X., Hu, X. "Novel Preparation of Nanosized ZnO–SnO<sub>2</sub> With High Photocatalytic Activity by Homogeneous Co-Precipitation Method", *Materials Letters*, 59 (2005) 3641-3644.

23. K. Chhor, J. F. Bocquet, and C. Colbeau-Justin, "Comparative studies of phenol and salicylic acid photocatalytic degradation: influence of adsorbed oxygen," *Materials Chemistry and Physics*, 86 (2004) 123–131.

24. A.A.Ashkarran, E. Mahmoudi, "Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanofibers prepared by liquid phase deposition", *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 3-4 (2010) 19-24.

۲۵. عبدالرضا سیم‌چی، آشنایی با نانوذرات (خواص، روش‌های تولید و کاربرد)، چاپ اول، تهران، مؤسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف (۱۳۸۷)