



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

One-step synthesis of Bi/CeVO₄/Cu₄O₃ nanocomposite by hydrothermal method and investigation of its photocatalytic performance in desulfurization of dibenzothiophene

Mohammad Ghodrati, Mehdi Mousavi-Kamazani*

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

PAPER INFO

Article history:

Received: 16/May/2024

Revised: 07/Oct/2024

Accepted: 16/Oct/2024

Keywords:

Nanocomposite, Bi/CeVO₄,
Hydrothermal,
Desulfurization,
Dibenzothiophene

ABSTRACT

In this research, for the first time, Bi/CeVO₄/Cu₄O₃ nanocomposite was synthesized through a one-step hydrothermal method using hydrazine as both hydroxide ion production agent and reducing agent to produce bismuth metal. XRD, EDS, DRS, and FESEM analyzes were used to characterize the product. According to the analysis results, cerium vanadate and copper oxide nanostructures were formed on bismuth microstructures. Then, the photocatalytic performance of the as-synthesized products in the desulfurization of dibenzothiophene was evaluated under visible light irradiation for one hour. The desulfurization efficiency for the as-synthesized nanocomposite under visible light irradiation for one hour was about 88%, which is a favorable result. Also, by using Bi/CeVO₄ nanocomposite, a desulfurization value of 75% was obtained, which shows the effect of copper on the ability of nanocomposite. In fact, Cu₄O₃ significantly improves the photocatalytic efficiency of Bi/CeVO₄ by increasing the amount of light absorption, synergy in electron-hole production, and reducing the recombination rate.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.34150.2271>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Nanotechnology. E-mail address: m.mousavi@semnan.ac.ir

How to cite this article: Mousavi-Kamazani, M., & Ghodrati, M. (2024). One-step synthesis of Bi/CeVO₄/Cu₄O₃ nanocomposite by hydrothermal method and investigation of its photocatalytic performance in desulfurization of dibenzothiophene. Applied Chemistry Today, 19(72), 305-318. (in Persian)

سنتز تک مرحله‌ای نانوکامپوزیت $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$ به روش هیدروترمال و بررسی

عملکرد فوتوکاتالیزوری آن در سولفورزدایی از دی بنزوتیوفن

محمد قدرتی، مهدی موسوی کمزانی*

گروه نانوشیمی، دانشکده نانوفناوری، پردیس علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۲/۲۷	<p>در این پژوهش، برای اولین بار نانوکامپوزیت $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$ از طریق یک روش هیدروترمال تک مرحله‌ای و با استفاده از هیدرازین به عنوان هم عامل تولید یون هیدروکسید و هم عامل احیاکننده سنتز شد. برای مشخصه‌یابی محصول از آنالیزهای DRS، EDS، XRD و FESEM استفاده شد. مطابق با نتایج آنالیزها، نانوساختارهای سریم وانادات و مس اکسید بر روی میکروساختارهای بیسموت تشکیل شدند. سپس، عملکرد فوتوکاتالیزوری محصولات سنتز شده در سولفورزدایی از دی بنزوتیوفن تحت تابش نور مرئی به مدت یک ساعت ارزیابی شد. راندمان سولفورزدایی برای نانوکامپوزیت مذکور تحت تابش نور مرئی به مدت یک ساعت حدود ۸۸ درصد به دست آمد که نتیجه مطلوبی است. همچنین، با استفاده از نانوکامپوزیت Bi/CeVO_4 مقدار سولفورزدایی ۷۵ درصد به دست آمد که تأثیر مس را بر توانمندی نانوکامپوزیت نشان می‌دهد. در واقع Cu_4O_3 با افزایش میزان جذب نور، هم‌افزایی در تولید الکترون-حفره و نیز کاهش نرخ بازترکیب راندمان Bi/CeVO_4 را به طور چشمگیری ارتقا می‌بخشد.</p>
بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۷/۱۶	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۰۷/۲۵	
<p>کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت، Bi/CeVO_4، هیدروترمال، سولفورزدایی، دی بنزوتیوفن</p>	<p>DOI: https://doi.org/10.22075/chem.2024.34150.2271</p>
<p>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)</p>	

۱- مقدمه

رشد پیوسته جمعیت جهان و رونق فعالیت‌های اقتصادی از جمله رشد سریع صنایع پتروشیمی در کنار صنعت خودرو، تقاضای بی‌سابقه‌ای برای منابع انرژی به‌ویژه نفت و میعانات نفتی که به‌طور طبیعی در مخازن نفتی ذخیره می‌شوند و کم‌هزینه می‌باشند را برای بشر ایجاد کرده است. با این حال، نفت حاوی ترکیبات گوگردی مانند اتر گوگردار، مرکاپتان، تیوفن، بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن است که چالش‌های صنعتی و زیست‌محیطی را برای جامعه بشری افزایش می‌دهد. به طور خاص، میعانات نفتی حاوی گوگرد به موتورهای خودرو آسیب می‌رساند و کاتالیزورهای مورد استفاده در صنایع و الکترودهای سلول‌های سوختی را غیرفعال می‌کند [۱]. همچنین لازم به ذکر است که رهاسازی پسماندهای احتراق میعانات نفتی به محیط زیست، باعث افزایش سریع آلودگی هوا بخصوص بدلیل انتشار اکسید گوگرد (SO_x) می‌شود. این گازهای گلخانه‌ای در هوا با آب باران ترکیب شده که معمولاً به عنوان باران اسیدی شناخته می‌شود [۲]. باران اسیدی سبب خوردگی ساختمان‌ها و محصولات زراعی می‌شود،

pH خاک و رودخانه‌ها را تغییر می‌دهد و بر زندگی آبیان تأثیر منفی می‌گذارد. قرار گرفتن بیش از حد در معرض ضایعات SO_4 ممکن است منجر به بیماری‌های تنفسی مانند آسم و بیماری‌های عصبی شود [۳].

تا به امروز، هیچ روش کاملاً عملی وجود ندارد که بتواند ترکیبات گوگرددار را به طور کامل از نفت خام حذف کند [۴]. حذف گوگرد از نفت یکی از الزامات مهم در اکثر پالایشگاه‌ها است و قیمت (و هزینه فرآوری) نفت خام تحت تأثیر محتوای گوگرد آن است. در نفت گاز خلاء و باقیمانده خلاء، گوگرد عمدتاً در ترکیبات خانواده دی-بنزوتیوفن وجود دارد. ماهیت شیمیایی گوگرد ارتباط مستقیمی با حذف آن دارد. نفت‌های خام با ویسکوزیته و چگالی بالاتر معمولاً حاوی مقادیر بیشتری از ترکیبات گوگرد هستند. سولفیدهای غیر حلقوی آلیفاتیک (تیو اترها) و سولفیدهای حلقوی (تیولان-ها) به راحتی در طی فرآیند سولفورزدایی توسط گاز هیدروژن یا با عملیات حرارتی حذف می‌شوند. از سوی دیگر، گوگرد موجود در حلقه‌های معطر، مانند تیوفن و بنزولوگ‌های آن (مانند بنزوتیوفن، دی‌بنزوتیوفن، بنزوفتوتیوفن) در برابر حذف گوگرد از طریق سولفورزدایی و تبدیل حرارتی مقاوم‌تر هستند [۵]. بسته به نوع ترکیبات حاوی گوگرد که باید حذف شوند، روش‌های متفاوتی وجود دارد. این روش‌ها عبارتند از: سولفورزدایی توسط گاز هیدروژن، سولفورزدایی زیستی، سولفورزدایی استخراجی، سولفورزدایی با استفاده از محلول‌های یونی، سولفورزدایی اکسیداسیونی و سولفورزدایی اکسیداسیونی فوتوکاتالیزوری. اخیراً، سولفورزدایی اکسیداسیونی فوتوکاتالیزوری با توجه به واکنش با استفاده از فوتوکاتالیزور برای تولید رادیکال‌های بسیار فعال جهت کاهش اکسید کردن پیوند C-S-C آلاینده‌های حاوی گوگرد [۵]، به دلیل اقتصادی بودن و آسیب نرساندن به محیط زیست و همچنین، دارای راندمان بالا مورد توجه محققان در سراسر دنیا قرار گرفته شده است. رادیکال‌های آزاد شده توسط فرایند فوتوکاتالیست، دارای توانایی اکسیداسیون و کاهش کافی برای اکسید کردن ترکیبات حاوی گوگرد به مواد کمتر مضر یا غیر خطرناک هستند. از زمان کشف پدیده فوتوکاتالیزور توسط هوندا- فوجیشیما در اوایل دهه ۱۹۷۰، فناوری فوتوکاتالیستی مورد توجه جامعه علمی به ویژه در زمینه‌های تحقیقاتی تخریب آلاینده‌ها، تصفیه هوا، تولید هیدروژن، کاهش دی‌اکسید کربن و استریلیزاسیون فوتوکاتالیستی قرار گرفته است [۵]. در سال ۲۰۰۲ گزارش شد که TiO_2 توانایی اکسید کردن دی-بنزوتیوفن با کاهش ۴۰ درصدی غلظت گوگرد تحت تابش اشعه ماوراء بنفش به مدت ۱۰ ساعت را دارا می‌باشد [۶]. این فوتوکاتالیزور انرژی تابشی قوی تر از فاصله شکاف نوار فوتوکاتالیزور که حدود ۳٫۲ eV است را نیاز دارد که در این صورت به الکترون‌ها و حفره‌های موجود اجازه می‌دهد تا رادیکال‌های آزاد فوق فعال ($\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$) تولید کنند [۷]. این رادیکال‌های آزاد توانایی ردوکس کافی برای اکسید کردن ترکیبات حاوی گوگرد به مواد کم‌مضر یا غیر خطرناک دارند [۸]. از آن زمان، پیشرفت تحقیقات در مورد سولفورزدایی اکسیداسیونی فوتوکاتالیستی با طیف مختلف فوتوکاتالیست‌ها از مواد معدنی فلزی گرفته تا پلیمرهای آلی بدون فلز مانند CeO_2 [۹]، Fe_2O_3 [۱۰]، MoO_3 [۱۱]، Cu_2O [۱۲]، TiO_2 [۱۳]، WO_3 [۱۴] و $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [۱۵]

شاهد بهبود قابل توجهی بوده است. با این حال، هنوز موانع تحقیقاتی وجود دارد که باید مورد توجه قرار گیرد، از جمله جذب ناکافی نور مرئی، باز ترکیب سریع جفت‌های الکترون-حفره تولید شده توسط فوتون و تجمع شدید فوتوکاتالیست‌ها. این امر پذیرفته شده است که ساختار تأثیر قابل توجهی بر ویژگی ماده دارد و این دقیقاً در سیستم فوتوکاتالیستی نیز صادق است. تحت تابش نور، مکان‌های فعال موجود بر روی فوتوکاتالیزور نشان می‌دهند که مولکول‌های حاوی گوگرد بیشتری توانایی جذب بر روی سطح فوتوکاتالیزور را دارند، بنابراین احتمال کاهش/اکسید شدن بیشتر در مقایسه با مواردی که سطح محدودی دارند بیشتر است. علاوه بر این، زمان طولانی تابش بر روی فوتوکاتالیزور یا فعالیت آن منجر به تجمع نانوذرات فوتوکاتالیستی می‌شود [۱۶]، بنابراین سبب پایداری پایین کاتالیستی و محدود کردن کارایی آن‌ها می‌شود. وو و همکاران کامپوزیت نانولوله‌های کربنی (MWNTs) و TiO_2 را تهیه کردند [۱۷]. مساحت سطح کامپوزیت‌های TiO_2 و $MWNTs/TiO_2$ به ترتیب $8/44 \text{ m}^2/\text{g}$ و $17/32 \text{ m}^2/\text{g}$ بود. نتایج نشان داد که تبدیل دی‌بنزوتیوفن در کامپوزیت $MWNTs/TiO_2$ مقدار ۸۰ درصد بوده است در حالی که TiO_2 خالص تنها ۵۶ درصد است. دلیل اصلی این است که TiO_2 خالص به راحتی تجمع می‌یابد و سطح ویژه آن کمتر می‌شود و در نتیجه مکان‌های واکنش کمتری ایجاد می‌شود که مستقیماً عملکرد سولفورزدایی اکسیداسیونی فوتوکاتالیستی را محدود می‌کند [۱۷]. برای بهبود عملکرد سولفورزدایی اکسیداسیونی فوتوکاتالیستی، محققان راهکارهای زیادی را پیشنهاد کرده‌اند، از جمله: بهینه سازی ساختار فوتوکاتالیزور با نانو ساختارهای پیشرفته و معرفی مواد بستر با سطح ویژه بالا [۱۷]، آلائیده کردن غیرفلز/فلز [۱۸] و جفت شدن با سایر مواد نیمه‌رسانا [۱۹]. در سال ۲۰۲۱، پژوهشی توسط کوی و همکارانش انجام شد [۲۰]. آن‌ها کامپوزیت $CuO-BiVO_4/BTT$ با فعالیت فوتوکاتالیستی بالا را تهیه و برای سولفورزدایی اکسیداسیونی فوتوکاتالیستی نفت خام استفاده کردند. در مقایسه با $BiVO_4$ و $BiVO_4/BTT$ ، مشخص شد که فعالیت فوتوکاتالیستی $CuO-BiVO_4/BTT$ به طور قابل توجهی بالاتر از سایرین بود و $BiVO_4$ بارگذاری شده اندازه ذرات کوچک‌تری داشت. علاوه بر این، فعالیت بالای $CuO-BiVO_4/BTT$ نیز می‌تواند به پیوند ناهمگون p-n تشکیل شده توسط CuO بر روی سطح $BiVO_4$ نسبت داده شود.

در این پژوهش، با هدف ارتقای راندمان سولفورزدایی از مشتقات نفتی، برای اولین بار نانوکامپوزیت $Bi/CeVO_4/Cu_4O_3$ از طریق یک روش هیدروترمال تک مرحله ای ساده و قابل کنترل سنتز و با آنالیزهای XRD، EDS و FESEM مشخصه‌یابی شد. جهت ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت سنتز شده از محلول 800 ppm دی‌بنزوتیوفن به عنوان یک مدل از مشتقات نفتی استفاده شد. با توجه به پژوهش‌های انجام شده آلائیده کردن مس در ترکیب بیسموت وانادات باعث می‌شود درصد سولفورزدایی بیشتر شود. ترکیب سریم وانادات نیز درصد سولفورزدایی بالا دارد. بنابراین، با ایجاد یک نانوکامپوزیت چند جزئی از این ترکیبات انتظار می‌رود راندمان سولفورزدایی بهبود یابد.

۲- بخش تجربی**۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده**

در این آزمایش، تمام مواد شیمیایی مورد استفاده (به غیر از اتانول و آب مقطر) شامل سریم(III) نیترات شش آبه (خلوص ۹۹/۹۹ درصد)، مس(II) نیترات سه آبه (خلوص ۹۹/۹۹ درصد)، آمونیوم متاوانادات (خلوص ۹۹/۹۹ درصد)، بیسموت (III) نیترات پنج آبه (خلوص ۹۹/۹۹ درصد)، هیدرازینیوم هیدرات (خلوص ۸۰ درصد)، نرمال هگزان (خلوص ۸۵ درصد) و دی‌بنزوتیوفن (خلوص ۹۹/۹۹ درصد) از شرکت مرک خریداری شدند. با توجه به خلوص بالای مواد خریداری شده، مواد بدون خالص‌سازی استفاده شدند.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

الگوهای XRD (پراش اشعه X) توسط دستگاه Philips-X'PertPro با استفاده از تابش $\text{Cu K}\alpha$ فیلترشده با Ni بررسی شد. تصاویر FESEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی) با دستگاه Zeiss مدل sigma300-HV تهیه شدند. برای آنالیز FT-IR (طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه) از دستگاه Magna-IR، طیف‌سنج Nicolet 550 با میزان وضوح ۰/۱۲۵ سانتی‌متر در قرص‌های KBr در محدوده‌ی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ سانتی‌متر در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و فشار ۱ اتمسفر استفاده شد. طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS) توسط دستگاه متفرق کننده‌ی اشعه‌ی ایکس philips مدل XL30 انجام گردید.

۲-۳- سننتز نانوکامپوزیت $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$

۱ میلی‌مول از NH_4VO_3 در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته و به مدت ۱۵ دقیقه روی استیرر همزده شد. در ادامه ۳ میلی‌لیتر هیدرازین اضافه و هم زدن برای ۵ دقیقه ادامه یافت (محلول ۱). ۰/۲۵ میلی‌مول $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، ۰/۲۵ میلی‌مول $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و ۰/۵ میلی‌مول $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و ۱۰ دقیقه روی استیرر هم زده شد (محلول ۲). محللول‌های ۱ و ۲ با یکدیگر مخلوط و به مدت ۱۰ دقیقه روی استیرر هم زده شد. سوسپانسیون حاصل در یک اتوکلاو ۲۰۰ میلی‌لیتری استیل با دیواره داخلی تفلونی ریخته شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. ماده سننتز شده با آب و اتانول شست‌وشو داده شد و در دمای ۶۰ درجه به مدت ۱۰ ساعت خشک گردید (نمونه H_1). به منظور بررسی تأثیر مس و به عبارت دیگر سننتز نانوکامپوزیت Bi/CeVO_4 (نمونه H_2)، آزمایش بالا در غیاب نمک مس تکرار شد.

۴-۲- آزمایش سولفورزدایی اکسیداتیو فوتوکاتالیستی

یک محلول ppm ۸۰۰ نسبت به گوگرد از دی بنزوتیوفن به حجم ۵۰۰ میلی لیتر تهیه شد. ۰/۱۲ گرم فوتوکاتالیزور با ۱۲۰ میلی لیتر محلول دی بنزوتیوفن با یکدیگر مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی همزده شد تا تعادل جذب-واجذب گوگرد انجام شود. سپس، محلول در معرض تابش نور مرئی یک لامپ اسرام با توان ۴۰۰ وات (طول موج ۵۳۰ نانومتر در ناحیه سبز) به مدت یک ساعت قرار گرفت و نمونه برداری انجام گرفت. در مرحله آخر مقدار گوگرد توسط دستگاه Sulfur in oil analyzer (محدوده اندازه گیری گوگرد بین ۰/۰۵ تا ۵ درصد جرمی) اندازه گیری شد. راندمان سولفورزدایی (η) با معادله زیر تخمین زده می شود:

$$\eta = \left(1 - \frac{S}{S_0}\right) * 100$$

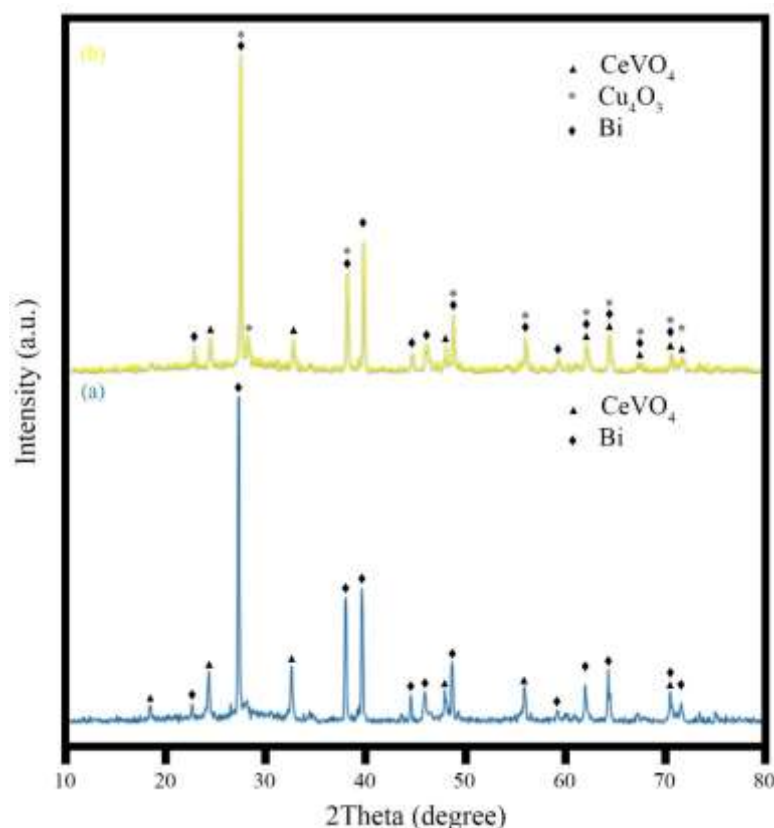
که در آن S_0 و S محتوای گوگرد قبل و بعد از تابش نور است [۲۱].

برای نشان دادن قابلیت بازیافت فتوکاتالیست $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$ ، ۵ چرخه متوالی تحت شرایط بهینه انجام شد. برای این منظور، پس از هر چرخه کاتالیزور با استفاده از فیلتراسیون از محلول گوگرد جدا گردید؛ چند بار با آب دیونیزه شسته و در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت در آون خشک شد.

۳- بحث و نتیجه گیری

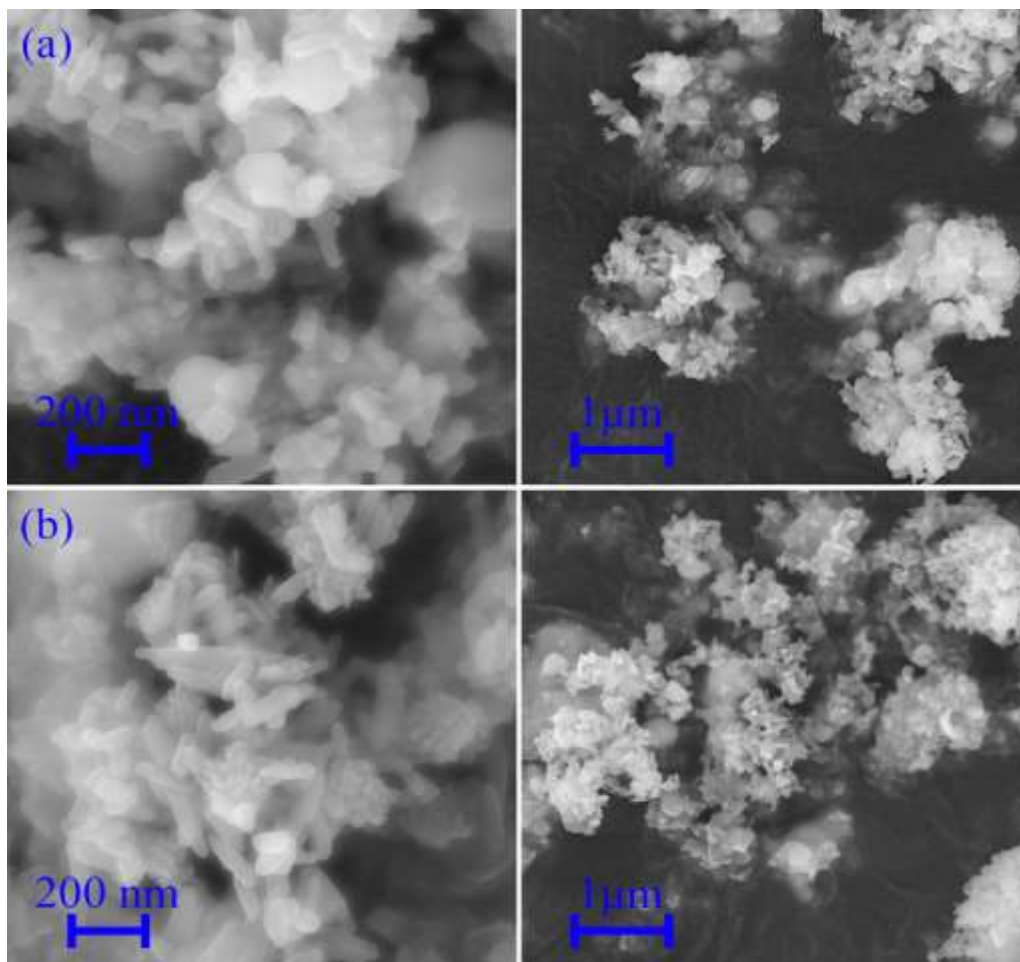
۳-۱- مشخصه یابی

با توجه به الگوی XRD ارائه شده در شکل ۱-الف و شکل ۱-ب، محصول عمدتاً حاوی Bi با ساختار کریستالی لوزی وجهی (JCPDS شماره ۰۱-۰۸۵-۱۳۳۰، و پارامترهای شبکه $a = b = 4.5350 \text{ \AA}$ و $c = 11.8140 \text{ \AA}$) است. وجود پیک های اضافی وجود ترکیبات CeVO_4 با ساختار کریستالی شش وجهی (JCPDS شماره ۰۱-۰۸۴-۱۴۷۵، و پارامترهای شبکه $a = b = 7$ ، 3540 \AA و $c = 6.4880 \text{ \AA}$) و Cu_4O_3 با ساختار کریستالی شش وجهی (JCPDS شماره ۰۰-۰۳۳-۰۴۸۰، و پارامترهای شبکه $a = b = 5.8370 \text{ \AA}$ و $c = 9.9320 \text{ \AA}$) است. هیدرازین به عنوان یک عامل یون هیدروکسید باعث سنتز سربوم وانادیوم اکسید و مس اکسید و به عنوان یک عامل احیاکننده باعث تولید فلز بیسموت می شود.

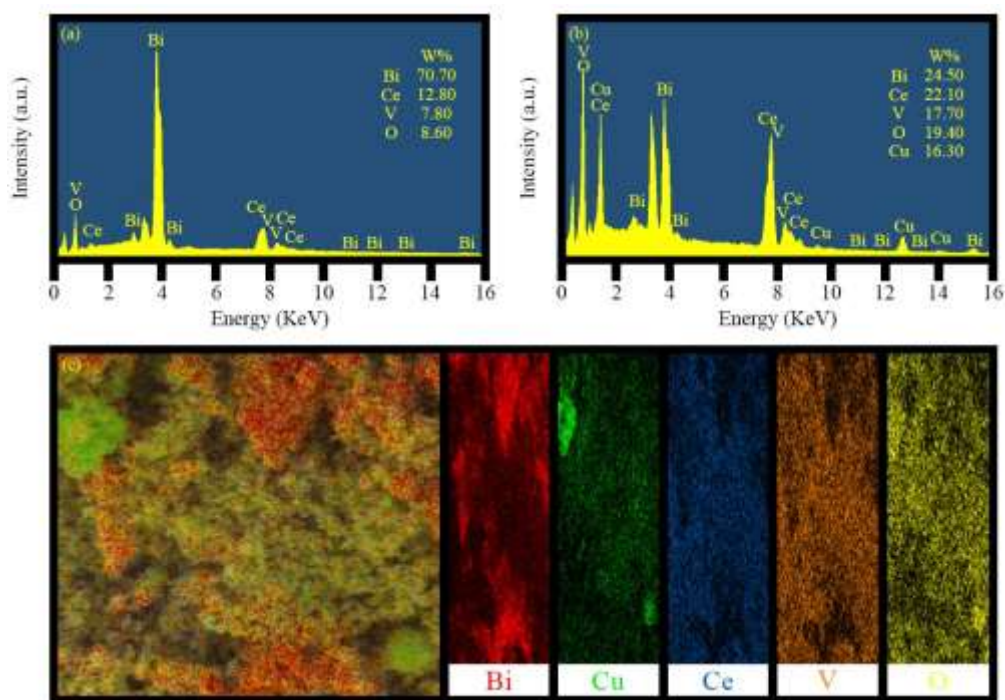


شکل ۱. الگو پراش اشعه ایکس نانوکامپوزیت الف) Bi/CeVO_4 و ب) $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$

تصاویر FESEM با بزرگنمایی‌های مختلف نانوکامپوزیت $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$ در شکل ۲ ارائه شده است. وجود مورفولوژی‌های مختلف به دلیل وجود مواد مختلف از جمله نانوذرات سریوم و ناندیوم اکسید، نانوذرات مس اکسید و ریزساختارهای بیسموت در کامپوزیت است. در واقع، نانوذرات میله‌ای CeVO_4 و همچنین نانوذرات کروی Cu_4O_3 روی سطح میکروساختارهای Bi مکعبی مستطیلی توزیع شده‌اند. به منظور بررسی بهتر ساختار و ترکیب، طیف EDS و نقشه برداری EDS نانوکامپوزیت $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$ تهیه و در شکل ۳ ارائه شد. طبق شکل ۳-الف و ۳-ب که مربوط به طیف EDS نانوکامپوزیت سنتز شده است، فقط عناصر مس، بیسموت و اکسیژن قابل مشاهده است و هیچ ناخالصی دیگری وجود ندارد. نقشه برداری اشعه ایکس نانوکامپوزیت $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$ (شکل ۳-ج) توزیع خوبی از عناصر را نشان می‌دهد. طبق نقشه، عناصر مس، بیسموت و اکسیژن در سراسر میکروساختارها توزیع شده‌اند. در واقع می‌توان گفت که نانوذرات CeVO_4 به خوبی روی سطح میکروساختارهای بیسموت توزیع شده و در برخی از قسمت‌ها نانوذرات Cu_4O_3 تشکیل شده که در شکل مشخص شده است. این شواهد با نتایج تحلیل‌های FESEM و XRD مطابقت دارد.

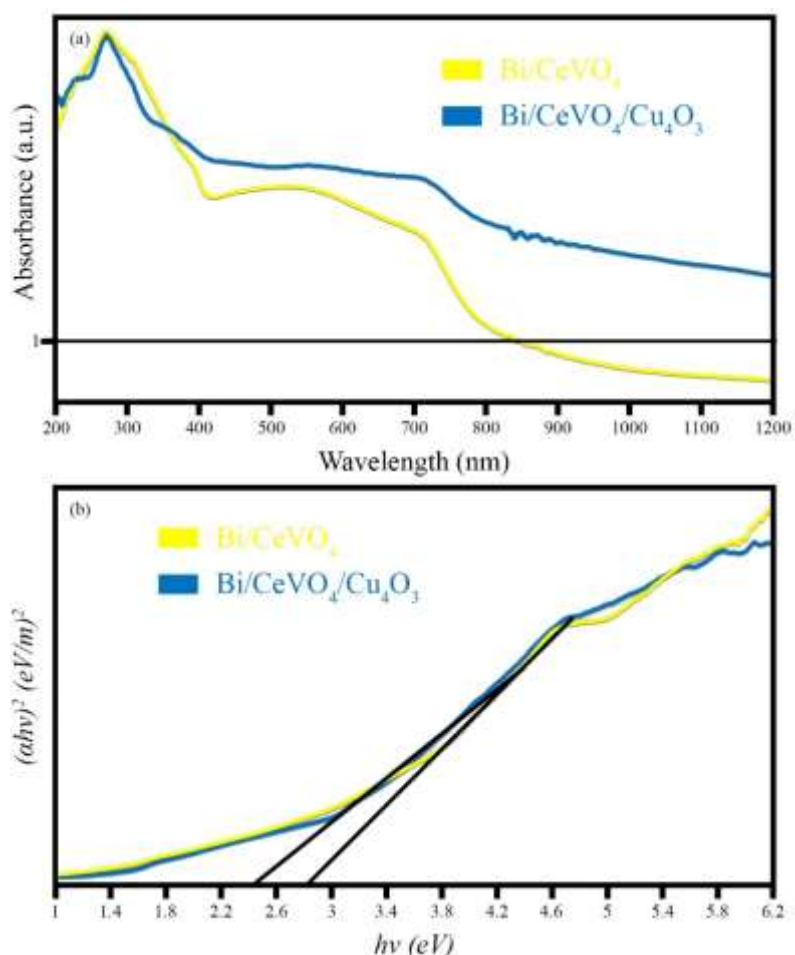


شکل ۲. تصاویر FESEM نانوکامپوزیت الف) Bi/CeVO_4 و ب) $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$



شکل ۳. طیف‌سنجی EDS الف) Bi/CeVO_4 ، ب) $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$ و ج) نقشه پرتو ایکس نانوکامپوزیت $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$

به منظور بررسی خواص نوری به عنوان یک عامل مهم در فرآیند فوتوکاتالیستی، طیف بازتابی انعکاسی (UV-Vis (DRS) نانوکامپوزیت $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$ در شکل ۴ ارائه شده است. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، نانوکامپوزیت $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$ نسبت به Bi/CeVO_4 جذب نور وسیع‌تری در ناحیه مرئی و شکاف نوار کوچکتری دارد که این نوید عملکرد فتوکاتالیزوری بسیار بهتری را می‌دهد.

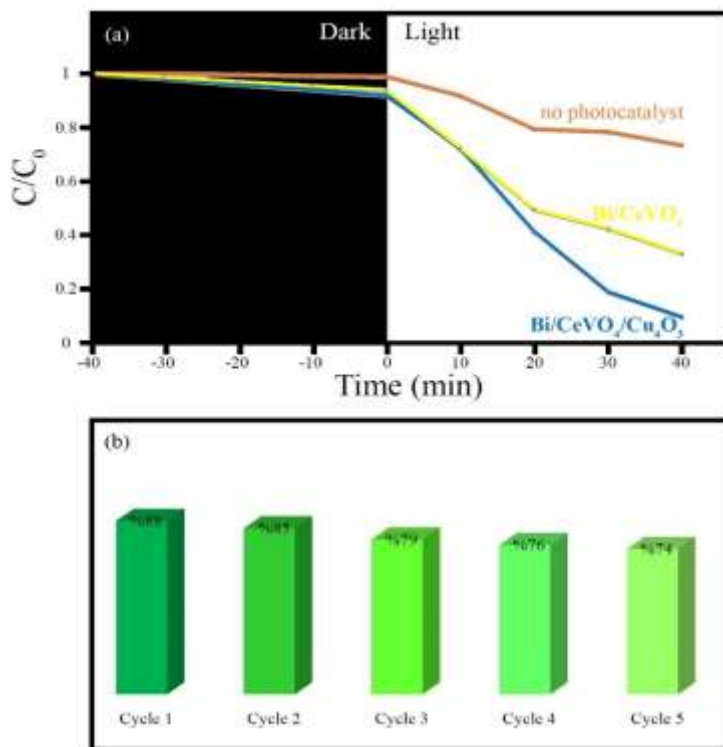


شکل ۴. الف) طیف‌های جذبی و ب) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون نانوکامپوزیت‌های Bi/CeVO_4 و $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$

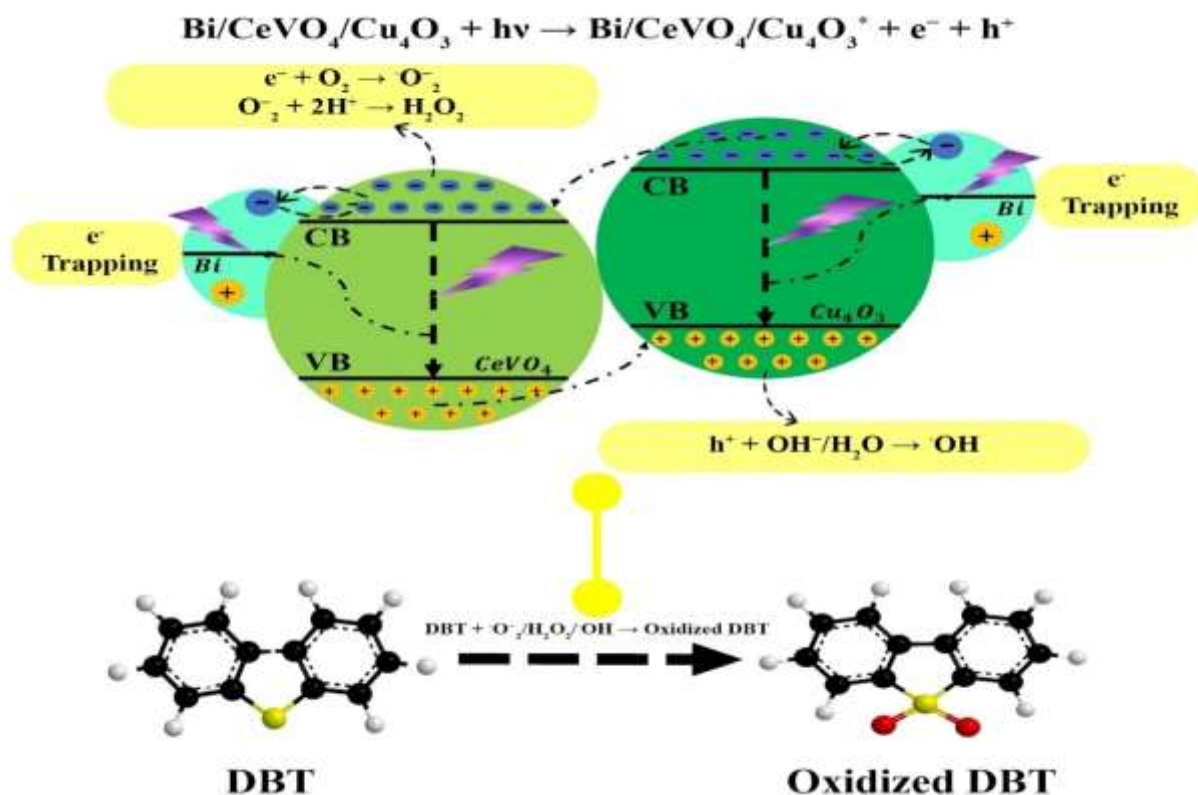
۳-۲- نتایج سولفورزدایی

کارایی سولفورزدایی فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های Bi/CeVO_4 و $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$ از دی‌بنزوتیوفن تحت تابش نور مرئی به مدت ۴۰ دقیقه در شکل ۵ الف ارائه شده است. همانطور که مشخص است نانوکامپوزیت $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$ با حذف ۸۸٪ گوگرد راندمان بالاتری نسبت به Bi/CeVO_4 با راندمان حدود ۷۵٪ دارد که اثر هم‌افزایی مس اکسید را آشکار می‌کند. مطابق با نتایج DRS، نانوکامپوزیت $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$ به دلیل وجود مس اکسید جذب نور وسیع‌تری نسبت به نانوکامپوزیت Bi/CeVO_4 دارد. همچنین، نوار هدایت Cu_4O_3 در سطح انرژی بالایی قرار دارد و قادر است ناهم‌ساختاری

پیوند p-n را با $CeVO_4$ تشکیل دهد. بنابراین، اثر هم افزایی الکترون-حفره رخ داده و راندمان فوتوکاتالیستی با تزریق الکترون به نوار هدایت $CeVO_4$ و تشکیل گونه‌های رادیکالی مانند رادیکال هیدروکسیل و سوپراکسید به عنوان عوامل فعال در فرایندهای فوتوکاتالیزوری افزایش می‌یابد. این عوامل می‌توانند دلایلی بر برتری نانوکامپوزیت $Bi/CeVO_4/Cu_4O_3$ نسبت به نانوکامپوزیت $Bi/CeVO_4$ باشند. مکانیسم پیشنهادی سولفورزدایی دی‌بنزوتیوفن توسط نانوکامپوزیت $Bi/CeVO_4/Cu_4O_3$ در شکل ۶ ارائه شده است. در نانوکامپوزیت $Bi/CeVO_4/Cu_4O_3$ با تابش نور مرئی، هر دو اجزای $CeVO_4$ و Cu_4O_3 می‌توانند برانگیخته شوند و به سرعت الکترون‌ها و حفره‌ها را در نوار هدایت (CB) و نوار ظرفیت (VB) تولید کنند. همانطور که در طرح ۶ نشان داده شد، ایجاد اتصال p-n بین نیمه هادی های نوع p (Cu_4O_3) و نوع n ($CeVO_4$) موجب افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت $Bi/CeVO_4/Cu_4O_3$ است. الکترون‌های تولید شده روی نوار هدایت Cu_4O_3 می‌توانند به نوار هدایت $CeVO_4$ بروند، در حالی که مطابق طرح طیف انرژی شکل ۶، حفره‌ها در نوار ظرفیت باقی می‌مانند. این تجمع الکترون‌ها در نوار هدایت $CeVO_4$ می‌توانند با مولکول‌های O_2 جذب شده واکنش دهند تا گونه‌های واکنشی $O_2^{\cdot-}$ تولید کنند و همچنین، رادیکال‌های $O_2^{\cdot-}$ می‌توانند با یون‌های H^+ واکنش دهند تا H_2O_2 تولید کنند. از سوی دیگر حفره‌های تولید شده بر روی نوار ظرفیت Cu_4O_3 می‌توانند OH^-/H_2O را برای ایجاد گونه‌های OH^{\cdot} اکسید کنند. همچنین، نانوذرات Bi با به دام انداختن الکترون‌ها و افزایش رسانش می‌شود. در نهایت، گونه‌های قوی اکسیداسیون، یعنی $O_2^{\cdot-}$ ، H_2O_2 و OH^{\cdot} ، می‌توانند به مولکول‌های دی‌بنزوتیوفن حمله کنند تا آن‌ها را به ترکیبات اکسید شده تبدیل کنند [۲۲]. قابلیت بازیافت فوتوکاتالیزور پس از ۵ چرخه در شکل ۵ ارائه شده است. همانطور دیده می‌شود پس از پنج بار استفاده مجدد راندمان نانوکامپوزیت $Bi/CeVO_4/Cu_4O_3$ از ۸۸٪ به ۷۴٪ رسیده است که نتیجه قابل قبولی برای پایداری فوتوکاتالیزور می‌تواند باشد.



شکل ۵. الف) نتایج سولفورزدایی اکسیداسیونی فوتوکاتالیستی توسط نانوکامپوزیت‌های Bi/CeVO_4 و $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$ و ب) قابلیت بازیافت فوتوکاتالیزور $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$ پس از پنج چرخه



شکل ۶. مکانیسم سولفورزدایی از دی‌بنزوتیوفن توسط نانوکامپوزیت $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$ به روش هیدروترمال یک مرحله‌ای و قابل کنترل سنتز شد و عملکرد فوتوکاتالیستی آن در تجزیه و حذف گوگرد از دی‌بنزوتیوفن مورد ارزیابی قرار گرفت. برای شناسایی نانوکامپوزیت سنتز شده از آنالیزهای XRD، DRS، EDS و FESEM استفاده شد. نانوکامپوزیت سنتز شده توانایی فوتوکاتالیستی بالایی از خود نشان داد، به طوری که توانست ۸۸ درصد گوگرد را از دی‌بنزوتیوفن در ۴۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی حذف کند. همچنین Bi/CeVO_4 توانست ۷۵ درصد گوگرد را از دی‌بنزوتیوفن در ۴۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی حذف کند. با توجه به نتایج DRS، نانوکامپوزیت $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$ به دلیل وجود مس اکسید دارای جذب نور بالایی در ناحیه مرئی است. همچنین، مس اکسید در کنار سریم و انادات سبب ایجاد یک ساختار ناهمگون با اتصال p-n شده که منجر به افزایش تولید الکترون-حفره و در نهایت افزایش تولید گونه‌های رادیکالی فعال در فرایند فوتوکاتالیزوری می‌گردد. بنابراین افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی آن قابل انتظار است. قابلیت بازیافت فوتوکاتالیزور پس از ۵ چرخه بررسی و با توجه به افت کمتر از ۱۴٪ (کاهش راندمان از ۸۸٪ به ۷۴٪ پس از ۵ چرخه) مشخص شد که نانوکامپوزیت $\text{Bi/CeVO}_4/\text{Cu}_4\text{O}_3$ پایداری خوبی دارد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان از حمایت مالی شورای پژوهشی دانشگاه سمنان از این کار تشکر می‌کنند.

۶- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Mojaverian Kermani, A., Ahmadpour, A., & Rohani Bastami, T. (2021). Synthesis of dawson hetero-polyoxometalate/activated carbon composite and evaluation of its catalytic application for oxidative removal of dibenzothiophene. *Applied Chemistry Today*, 449, 116137.
- [2] Rezvani, M.A., Shaterian, M., & Aghmasheh, M. (2019). Oxidation desulfurization of gasoline by a new organic-inorganic hybride nanocomposite $(\text{TBA})_4\text{PW}_{11}\text{Fe}@PVA$ as an efficient and recoverable nanocatalyst. *Applied Chemistry Today*, 14, 167-180.
- [3] Belousov, A.S., & Shafiq, I. (2022). Towards the sustainable production of ultra-low-sulfur fuels through photocatalytic oxidation. *Catalysts*, 12(9), 1036.
- [4] Javadli, R., & De Klerk, A. (2012). Desulfurization of heavy oil. *Applied petrochemical research*, 1, 3-19.
- [5] Avakh, Z., Shadman Lakmehsari, M., Farajmand B., Rezvani, M.A. (2021). Experimental and molecular simulation evaluation of the organic-metal frameworks in removing sulfur compounds from petroleum-gasoline cuts in order to produce clean fuel. *Applied Chemistry Today*. 248, 573-586.
- [6] Matsuzawa, S., Tanaka, J., Sato, S., & Ibusuki, T. (2002). Photocatalytic oxidation of dibenzothiophenes in acetonitrile using TiO_2 : effect of hydrogen peroxide and ultrasound irradiation. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 149(1-3), 183-189.

- [7] Mousavi-Kamazani, M., Rahmatolahzadeh, R., Beshkar, F. (2017). Facile solvothermal synthesis of $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ nanocomposite photocatalyst using novel precursors with enhanced photocatalytic performance in dye degradation. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 27, 1342–1350.
- [8] Rahmatolahzadeh, R., Mousavi-Kamazani, M., & Shobeiri, S.A. (2017). Facile co-precipitation-calcination synthesis of CuCo_2O_4 nanostructures using novel precursors for degradation of azo dyes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 27, 313–322.
- [9] Geng, T., He, J., Hu, L., & Li, J. (2019). Structure and photocatalytic oxidation desulfurization performance of $\text{CeO}_2/\text{HTi}_2\text{NbO}_7\text{-NS}$ nanocomposite. *Inorganic Chemistry Communications*, 101, 103-112.
- [10] Li, F., Liu, Y., Sun, Z., Zhao, Y., Liu, R., Chena L., & Zhao, D. (2012). Photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene under simulated sunlight irradiation with mixed-phase Fe_2O_3 prepared by solution combustion. *Catalysis Science & Technology*, 2(7), 1455-1462.
- [11] Zhen, Y., Wang, J., Fu, F., Fu, W., & Liang, Y. (2019). The novel Z-scheme ternary-component $\text{Ag/AgI}/\alpha\text{-MoO}_3$ catalyst with excellent visible-light photocatalytic oxidative desulfurization performance for model fuel. *Nanomaterials*. 9(7), 1054.
- [12] Guo, C., Xu, L., He, J., Hu, L., Wang, B., & Da, L. (2017). Enhanced photocatalytic activity by Cu_2O nanoparticles integrated $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes for removal of mercaptan. *Nano*. 12(06), 1750075.
- [13] Hitam, C., Jalil, A.A., Triwahyono, S., Ahmad, A., Jaafar, N.F., Salamun, N., ... & Ghazalid, Z. (2016). Synergistic interactions of Cu and N on surface altered amorphous TiO_2 nanoparticles for enhanced photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene. *RSC Advances*. 6(80), 76259-76268.
- [14] Kang, M., Wang, X., Zhang, J., Lu, Y., Chen, X., Yang, L., & Wang, F. (2019). Boosting the photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene by decoration of MWO_4 (M= Cu, Zn, Ni) on WO_3 . *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7(1), 102809.
- [15] Zhang, G., Ren, J., Zhao, W., Tian M., & Chen, W. (2018). Photocatalytic desulfurization of thiophene base on molecular oxygen and zinc phthalocyanine/g- C_3N_4 . *Research on Chemical Intermediates*. 44(9), 5547-5557.
- [16] Lisowski, P., Colmenares, J.C., Mašek, O., Łomot, D., Chernyayeva, O., & Lisovytskiy, D. (2018). Novel biomass-derived hybrid $\text{TiO}_2/\text{carbon}$ material using tar-derived secondary char to improve TiO_2 bonding to carbon matrix. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 131, 35-41.
- [17] Cao, Q., Yu, Q., Connell, D.W., & Yu, G. (2013). Titania/carbon nanotube composite (TiO_2/CNT) and its application for removal of organic pollutants. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 15(6), 871-880.

- [18] Kalantari, K., Kalbasi, M., Sohrabi, M., & Royae, S.J. (2016). Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ nanoparticles and their application in photocatalytic oxidation of dibenzothiophene under visible light. *Ceramics International*. 42(13), 14834-14842.
- [19] Wang, C., Zhu, W., Xu, Y., Xu, H., Zhang, M., Chao, Y., ... & J. Wang, (2014). Preparation of TiO₂/g-C₃N₄ composites and their application in photocatalytic oxidative desulfurization. *Ceramics International*. 40(8), 11627-11635.
- [20] Cui, J., Wang, G., Liu, W., Ke, P., Tian, Q., Li, X., & Tian, Y. (2021). Synthesis BiVO₄ modified by CuO supported onto bentonite for molecular oxygen photocatalytic oxidative desulfurization of fuel under visible light. *Fuel*. 290, 120066.
- [21] Mousavi-Kamazani, M., Ghodrati, M., & Rahmatolahzadeh, R. (2020). Fabrication of Z-scheme flower-like AgI/Bi₂O₃ heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic desulfurization under mild conditions. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 31, 5622-5634.
- [22] Liaqat, M., Iqbal, T., Maryam, I., Riaz, K.N., Afsheen, S., Sohaib, M., ... & Al-Fatesh, A.S. (2024). Enhancing photocatalytic activity: investigating the synthesis and characterization of BiVO₄/Cu₂O/graphene ternary nanocomposites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 446, 115122.