

سنتر، شناسایی و کاربرد کاتالیزگری نانوکامپوزیت هیدروکسیدهای دوتایی لایه‌ای شامل یک پلی اکسومتالات ساندویچی در تخریب رنگ‌های شیمیایی

مژگان نصرتی، روشن خوشنوازی*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

چکیده: پلی اکسومتالات ساندویچی نوع B، $[Fe_4W_4O_{36}(H_2O)_2]^{12-}$ / $(Fe_2We_2Fe_2)$ طی یک فرایند تک مرحله‌ای تعویض آنیون در بین لایه‌های هیدروکسید دوتایی لایه‌ای اصلاح شده با تریس (هیدروکسی متیل) آمینومتان (Tris-ZnAl-LDH) قرار داده شد. ساختار نانوکامپوزیت سنتر شده با روش‌های طیف سنجی فرسوخ تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس (EDAX) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شناسایی و بررسی شد. برای بررسی ویژگی کاتالیزگری، قابلیت این نانوکامپوزیت در تخریب رنگ‌های متیلن بلو، متیل اورنژ، کونگو قرمز و رد امین بی بررسی شد. در این راستا تاثیر مقدار H_2O_2 ، تاثیر pH، مقدار کاتالیزگر، غلظت رنگ، مقدار حجم رنگ و گزینش پذیری کاتالیزگر در تخریب این رنگ‌های بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیزگر انتخاب پذیری خوبی نسبت به رنگ‌های کاتیونی در مقایسه با رنگ‌های آنیونی دارد. همچنین در شرایط بهینه و در زمان یکسان کاتالیزگر عملکرد بهتری در تخریب متیلن بلو در مقایسه با رودامین ب دارد.

کلمات کلیدی: پلی اکسومتالات‌های ساندویچی، هیدروکسید دوتایی لایه‌ای، نانوکامپوزیت، تخریب رنگ‌های شیمیایی.

KEYWORDS: Sandwich polyoxometalate, Layered double hydroxide, Nanocomposite, Degradation of dyes

مقدمه

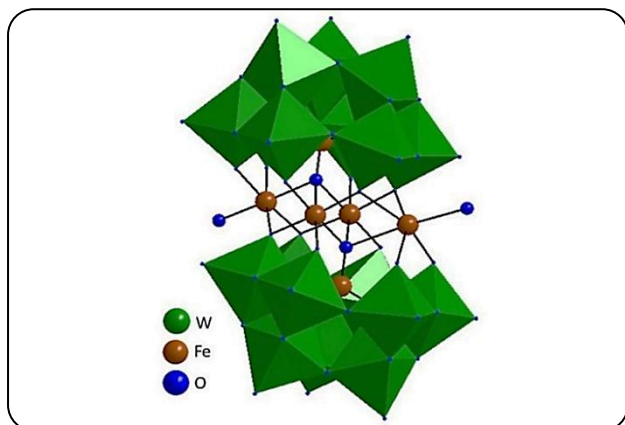
در بالاترین حالت اکسایش می‌باشند. پلی اکسومتالات‌ها تنوع ساختاری فراوانی دارند برای نمونه ساختارهای کگین^۱ [۲]، داوسون^۲ [۳]، آندرسون^۳ [۴]، پرایسلر^۴ [۵] و ترکیبات ساندویچی [۶] را می‌توان نام برد. اندازه بزرگ پلی اکسومتالات‌ها، همچنین تنوع ساختاری و ویژگی‌های الکترونی و شیمیایی یگانه این ترکیب‌ها موجب شده

یکی از زمینه‌های پژوهشی که در سال‌های اخیر رشد چشمگیری داشته، مطالعه کلاسترهای آنیونی می‌باشد که از آن‌ها به عنوان پلی اکسومتالات‌ها (POMs) نام برده می‌شود [۷]. این ترکیب‌ها دسته بزرگی از کلاسترهای معدنی فلز - اکسیژن را تشکیل می‌دهند و شامل فلزهای واسطه گروه پنج و شش (M = W, Mo, V, Nb, ...) می‌باشند.

+E-mail: r.khosnavazi@uok.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

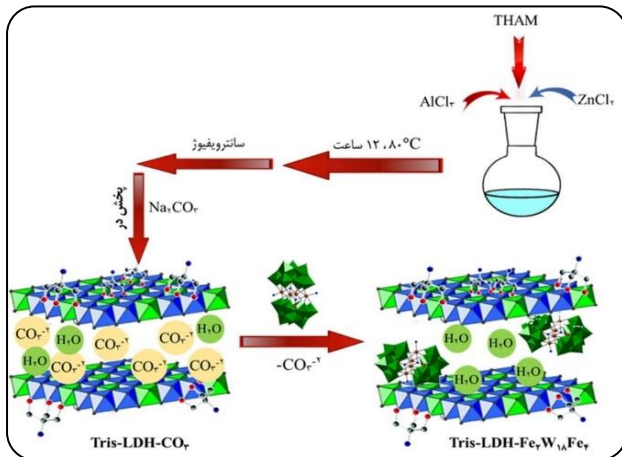
1 Keggin
2 Dowson
3 Anderson
4 Preyssler



شکل ۱- ساختار کمپلکس ساندویچی
 $(\text{Fe}_2\text{We}_{18}\text{Fe}_6) [(\text{FeW}_9\text{O}_{33})_2\text{Fe}_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{10-}$

افزایش سطح و افزایش پایداری آبکافتی آنها می‌شود. در سال ۲۰۱۴ میلادی نانو کامپوزیت‌های $\text{Tris-LDH-PW}_{12}\text{O}_{42}^{3-}$ ، $\text{Tris-LDH-LaW}_9\text{O}_{36}^{9-}$ و $\text{Tris-LDH-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ تهیه و عملکرد کاتالیزگری آنها در تخریب رنگ های شیمیایی در حضور هیدروژن پراکسید بررسی شد. ترتیب عملکرد کاتالیزگری به صورت $\text{Tris-LDH-PW}_{12}\text{O}_{42}^{3-} > \text{Tris-LDH-LaW}_9\text{O}_{36}^{9-} > \text{Tris-LDH-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ گزارش شده است. اگر چه $\text{Tris-LDH-PW}_{12}\text{O}_{42}^{3-}$ عملکرد خوبی نشان داده است اما کاستی آن ناپایداری آبکافتی $\text{PW}_{12}\text{O}_{42}^{3-}$ در شرایط محیطی $\text{pH} > 2$ است [۲۰]. در این پژوهش ترکیب ساندویچی روش ساده تعویض یون درون گالری هیدروکسید دوتایی لایه‌ای اصلاح شده با تریس (هیدروکسی متیل) آمینومتان قرار داده می‌شود. این ترکیب ساندویچی در مقایسه پلی اکسومتالات های استفاده شده در کارهای قبلی پایداری آبکافتی بالاتری در محیط های خنثی و قلیایی ملایم دارد. این ترکیب از یک گروه Fe_6O_{16} مرکزی که بین دو لیگاند کگین سه حفره‌ای نوع B، $[(\text{FeW}_9\text{O}_{33})]^{10-}$ قرار می‌گیرد تشکیل می‌شود [۱۹]. گروه نقطه ای آنیون C_{2h} است (شکل ۱). ویژگی‌های نانو کامپوزیت تهیه شده با روش های دستگاهی مانند FT-IR، SEM، XRD، EDX و سایر روش ها مطالعه و شناسایی شد. فعالیت کاتالیزگری این نانو کامپوزیت در جذب و تخریب رنگ متیلن بلو، متیل اورنژ، کونگو قرمز و رد امین بی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تأثیر عامل‌هایی مانند مقدار کاتالیزگر، مقدار هیدروژن پراکسید و برخی دیگر از پارامترهای مؤثر در رفتار کاتالیزگری ترکیب بررسی شد.

است تا در زمینه‌های گوناگون از جمله در کاتالیزگری [۷]، فتوکاتالیزگری [۸]، دارویی (ضد سرطان، آنتی باکتریال و آنتی HIV) [۹]، شیمی تجزیه و بیولوژیکی (حمل کننده‌های الکترون) کاربردهای جالبی از خود نشان دهند. با توجه به کاربردهای فراوان این آنیون‌های معدنی، توجه و علاقه به آنها بسیار در حال پیشرفت است. پلی اکسومتالات‌ها به عنوان کاتالیزگرهای سبز شناخته شده‌اند. قدرت اسیدی بالا، قدرت اکسایشی بالا و قابلیت برگشت پذیری آسان، پایداری حرارتی و آبکافتی بالا و تنوع در ساختار و ترکیب از ویژگی‌های بارز این ترکیبات هستند. پلی اکسومتالات‌ها در اکسایش الکل‌ها و سولفیدها با هیدروژن پراکسید و همچنین تخریب آلاینده‌های محیط زیست برای نمونه رنگ‌های آزو مورد استفاده قرار گرفته‌اند. علیرغم این توصیف‌ها، کاربرد کاتالیزگری پلی اکسومتالات‌ها به دلیل مساحت سطح پایین و حلالیت بالای آنها در حلال‌های قطبی محدود می‌شود. یکی از راه‌های غلبه بر این محدودیت‌ها، نهش آنها بر روی بسترهای جامد مناسب می‌باشد [۱۰]. نهش روی بسترهایی مانند سیلیکا، آلومینا، کربن فعال، اکسیدهای فلزی [۱۱ و ۱۲] و هیدروکسیدهای دولایه و پلیمرها [۱۳] بسیار مورد مطالعه و پژوهش قرار گرفته است. در سال‌های اخیر ترکیب‌های هیدروکسید دوتایی لایه‌ای (LDHs) به علت دارا بودن قابلیت کنترل، امکان اعمال تغییرات در فضای بین لایه‌ای و همچنین پتانسیل بالا در کاربردهای صنعتی، توجه جوامع علمی را به خود جلب کرده است [۱۴، ۱۵]. ترکیب شیمیایی LDH به صورت $M^{\text{II}}_x M^{\text{III}}_x (\text{OH})_2 [A_{x/n}]^{x-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ است. M^{II} و M^{III} به ترتیب کاتیون دو و سه ظرفیتی و A^{n-} یک آنیون قابل تعویض می‌باشد. مقدار x معادل با نسبت $M^{\text{III}}/(M^{\text{III}} + M^{\text{II}})$ است و مقدار آن به طور معمول بین ۰/۲ و ۰/۳۳ می‌باشد. از آنجایی که کاتیون‌های سه ظرفیتی با کاتیون‌های دو ظرفیتی جایگزین شده‌اند، LDHs لایه‌هایی با بار مثبت هستند و بنابر این با قرار گرفتن یک آنیون در فضای بین لایه‌ای، به لحاظ الکتریکی خنثی خواهند شد [۱۶]. آنیون‌های زیادی ممکن است در فضای بین لایه‌ای LDHs قرار گیرند، از جمله می‌توان هالیدها، اکسو آنیون‌ها، کربوکسیلات‌های آلی، آنیون‌های پلیمری و آنیون‌های بیو شیمیایی را نام برد [۱۷]. ایده استفاده از یک آنیون (پلی اکسومتالات) بسیار بزرگ دارای بار زیاد از جنبه‌های نوآوری کار می‌باشد [۱۸، ۱۹]. قرار گرفتن پلی اکسومتالات‌ها درون گالری هیدروکسیدهای دوتایی لایه‌ای باعث کاهش تجمع - یافتگی،



شکل ۲- فرایند تهیه نانوکامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$

تهیه Tris-LDH-CO_3

ابتدا دو محلول جداگانه شامل ۶/۰ گرم از تریس (هیدروکسی متیل) آمینومتان (THAM) در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر و ۰/۲ گرم از $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و ۰/۱۲ گرم از $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای اتاق تهیه شد. سپس این دو محلول را در یک بالن ته گرد ریخته و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت رفلاکس شد. پس از ۱۲ ساعت رسوب ژله‌ای سفید رنگ را با سانتریفیوژ جدا شد، چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد. رسوب به دست آمده در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر شامل ۵/۲ گرم Na_2CO_3 ریخته شد به مدت یک ساعت در دمای اتاق به هم زده شد و سپس سانتریفیوژ و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد (شکل ۲). بازده واکنش حدود ۰/۱۵ گرم (۸۸٪) بود [۲۱].

تهیه نانوکامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$

محلول شامل ۵/۵۰ گرم (۱ میلی مول) از $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به محلول شامل ۰/۱۵ گرم Tris-LDH-CO_3 در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر در دمای اتاق افزوده شد و به مدت ۲ ساعت به هم زده شد. تشکیل رسوب قهوه‌ای روشن نشان دهنده انجام واکنش تعویض آنیون است (شکل ۲). رسوب به دست آمده با سانتریفیوژ جدا و در آن با دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد. بازده واکنش حدود ۰/۰۴۵ گرم (۱۸٪) بود [۲۲].

کاربردهای کاتالیزگری $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$

برای هر مرحله از کار، رنگ و کاتالیزگر در بالن ته گرد ریخته شد و مورد آزمایش قرار می گرفتند. تأثیر عامل‌های گوناگون مانند غلظت و حجم رنگ، مقدار نانوکاتالیزگر، اثر pH و مقدار هیدروژن پراکسید

بخش تجربی

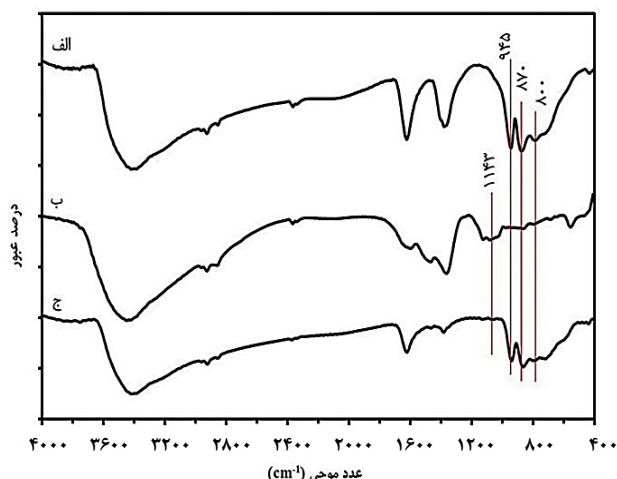
مواد و شناسایی

طیف‌های فرابنفش - مرئی با استفاده از یک اسپکتروفوتومتر مدل Analytik Jena E ۲۵۰ مجهز به یک ترموستات Lauda Ecoline Staredition RE ۱۰۴ در یک سل کوارتزی با طول یک سانتی متر ثبت شدند. طیف FT-IR نمونه‌ها به وسیله دستگاه ۲۲ Spectrophotometer Bruker Vector گرفته شده است. طیف نمونه‌ها به صورت جامد و در قرص KBr ثبت شد. تجزیه وزن سنجی نمونه‌ها TGA با استفاده از دستگاه TGA PL-۱۵۰۰ انجام شد. از آنالیز TGA برای تعیین مقدار آب تبلور و بررسی پایداری ترکیبها استفاده شد. برای تعیین اندازه نانو ذره‌ها و ریخت‌شناسی آنها از میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت TESCAN کشور چک مدل FE-SEM استفاده شد. برای تعیین فاز نانو ذره سنتر شده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل PHILIPS با پرتو $\text{Cu-K}\alpha$ و طول موج 1.54056 \AA ، ولتاژ ۴۰ kV، مقدار جریان ۳۰ mA و مجهز به نرم افزار XPERT استفاده شد. برای تهیه ترکیب‌های پلی اکسومتالات، از مواد اولیه $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، HCl ، $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، Na_2CO_3 ، $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، تریس (هیدروکسی متیل) آمینومتان (THAM)، هیدروژن پراکسید، متیلن بلو، متیل اورنژ، رد امین بی، کونگو قرمز استفاده شد. همه مواد از شرکت‌های تجاری خریداری شده اند. در تمام آزمایشات از هیدروژن پراکسید با غلظت اسمی ۳٪ استفاده شده است.

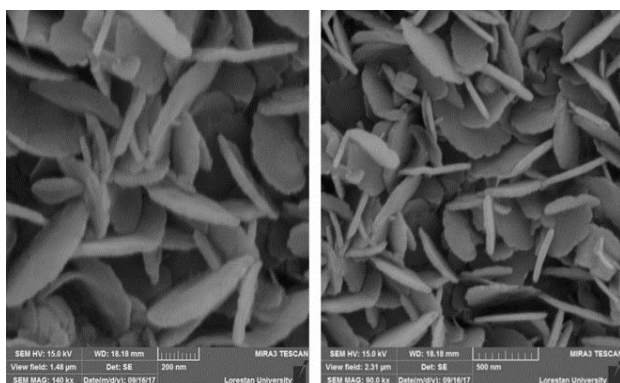
تهیه پیشی ماده‌ها و نانو مواد

تهیه $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$

مقدار ۵۰/۰ گرم (۱۵۱/۶ میلی مول) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ را در ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل نموده با استفاده از یک گرم کن الکتریکی دمای محلول به ۷۵ درجه سلسیوس رسانده می‌شود. به محلول به دست آمده، در حال هم زدن ۱۵/۰ گرم (۳/۷ میلی مول) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ که در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده بود قطره قطره افزوده شد. در این مرحله pH محلول را با HCl با غلظت ۴ مولار به ۳-۴ رسانیده و محلول حاصل به مدت یک ساعت در این دما به هم زده شد. پس از سرد شدن، رسوبات تشکیل شده با قیف بوختر جداسازی شد. بازده واکنش حدود ۱۰ گرم (۲۰٪) نسبت به سدیم تنگستات دو آبه بود. شایان ذکر است که طیف IR ترکیب سنتزی با طیف مرجع مربوطه همخوانی داشت [۲۰].



شکل ۳- طیف FT-IR مربوط به الف) $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ ،
ب) Tris-LDH-CO_3 و ج) $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$



شکل ۴- تصاویر SEM مربوط به Tris-LDH-CO_3

نوع بلور و مورفولوژی می شود. بار منفی زیاد روی آن نیز با برهمکنش قوی الکترواستاتیکی با لایه های مجاور باعث دگرشکلی لایه های Tris-LDH-CO_3 می شود. در شکل ۵ ب نقشه پراکندگی عنصری تعدادی از عناصر نانوکامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ آورده شده است.

طیف پراش انرژی پرتو ایکس (EDAX)

در شکل ۶ طیف پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به Tris-LDH-CO_3 و نانوکامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ داده شده است. خط مربوط به هریک از عناصر Tris-LDH-CO_3 و نانوکامپوزیت شامل N، O، Fe، Zn، Al و W در طیفها وجود دارد. با توجه به درصد جرمی W در نانوکامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ درصد جرمی Fe₂W₁₈Fe₄ به طور تقریبی ۴۲٪ است.

بر فعالیت کاتالیزگری نانوکامپوزیت سنتزی مورد بررسی قرار گرفت. در هر آزمایش، جذب نمونه در بازه زمانی مناسب به وسیله دستگاه جذب خوانده شد.

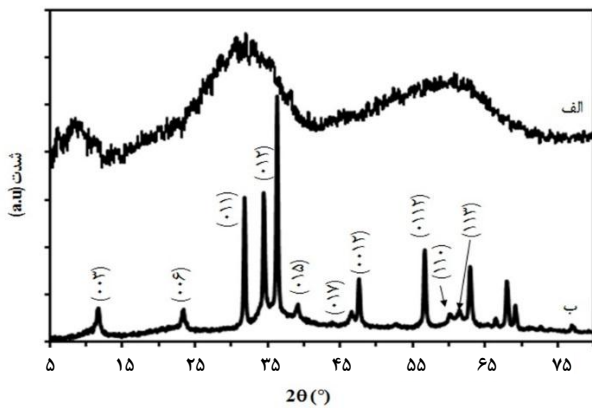
نتیجه ها و بحث

شناسایی و تعیین خواص $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ طیف FT-IR

ساده ترین روش برای شناسایی ترکیبها و گروههای عاملی طیف سنجی IR است. نوارهای ارتعاشی پلی اکسومتالاتها، مربوط به پیوندهای X-O و M-O می باشند که در ناحیه $400-1200\text{ cm}^{-1}$ طیف IR ظاهر می شوند. نوارهای مشخصه پلی اکسومتالات به ترتیب به ارتعاشات کششی نامتقارن W-O_t ، W-O_c ، W-O_i ، W-O_b ، W-O_e (a، b و c به ترتیب اکسیژنهای انتهایی، لبه و گوشه مشترک) مربوط می شوند [۲۳]. جایجایی نوارهای مربوط به $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ در نانوکامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ به برهمکنش قوی الکترواستاتیک و همچنین پیوند هیدروژنی بین لایه های LDH و $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ نسبت داده می شود، که خود دلیلی بر جایگزینی پلی اکسومتالات در بستر LDH است. دلیل دیگر بر اثبات جایگزینی پلی اکسومتالات در بستر LDH، نوار مربوط به آنیون کربنات است که در Tris-LDH-CO_3 در 1384 cm^{-1} ظاهر شده است. ولی با جایگزینی $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ به طور تقریبی حذف شده است. در طیف FT-IR مربوط به Tris-LDH-CO_3 فرکانسهای ارتعاشی M-O-C و C-C-O به ترتیب در 1090 و 1145 cm^{-1} ظاهر می شوند [۲۴]. نوار ارتعاشی در بازه $800-400\text{ cm}^{-1}$ در طیف Tris-LDH-CO_3 مربوط به ارتعاشات O-M-O می باشد (شکل ۳).

تصویرهای SEM

شکل ۴ مربوط به تصویر بستر Tris-LDH-CO_3 است. ترکیب شامل صفحاتی تقریباً منظم با قطر حدود 300 nm است. شکل ۵ الف تصاویر مربوط به $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ است. در تهیه $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ یون $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ با اندازه بزرگ و بار زیاد جایگزین یون کربنات، CO_3^{2-} در بین لایه های Tris-LDH-CO_3 می شود بنابراین، مقداری دگرشکلی در ساختار LDH مورد انتظار است. اندازه بزرگ سبب می شود که امکان جایگزینی کامل یون $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ بین لایه های LDH کاهش یابد و به ناچار در لبه های لایه ها و خارج از گالری بین آنها قرار گیرد که این به نوبه خود باعث تغییر



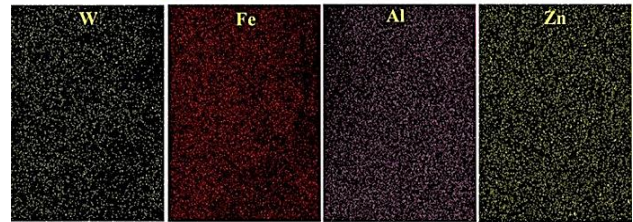
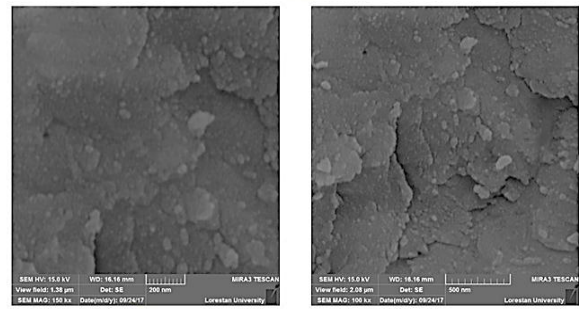
شکل ۷ - الگوی XRD مربوط به نانوکامپوزیت (الف) $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ و (ب) Tris-LDH-CO_3

برای Tris-LDH-CO_3 (شکل ۷ ب) در دو تناهای مربوطه، انطباق خوبی با خطاهای مشاهده مربوط به Zn-Al LDH به $\text{JCPDS card 48-1022}$ دارد [۲۵]. الگوی پراش پرتو ایکس $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ ، پهن و نشان دهنده الگوی یک ترکیب بی شکل نوعی است. با این حال الگوی XRD نمونه Tris-LDH-CO_3 در الگوی $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ LDH-Fe آن مشهود است (شکل ۷ الف). نوار پهن در دو تنا از ۲۳ تا ۴۰° نوار مشخصه پلی اکسومتالات است.

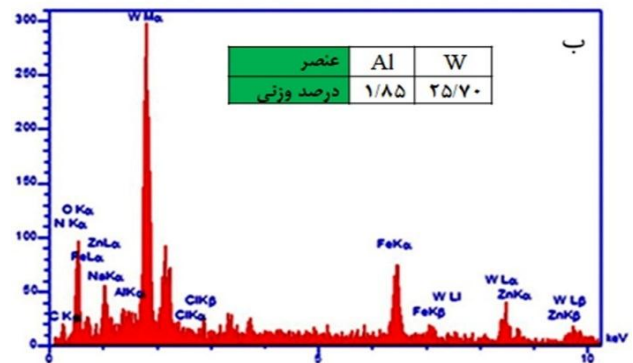
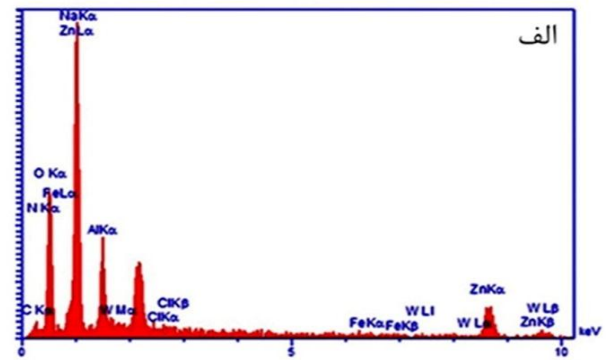
وزن سنجی گرمایی (TGA)

نتیجه‌های به‌دست‌آمده از تجزیه وزن سنجی گرمایی مربوط به نانوکامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ با سرعت روبش دمایی ده درجه سلسیوس بر دقیقه در شکل ۸ الف داده شده است. منحنی به‌دست‌آمده از تجزیه گرمایی، چهار مرحله از دست دادن جرم در چهار محدوده دمایی تا دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد. در دمای بین ۵۰ تا ۲۵۰ درجه سلسیوس ۸/۸۵٪ کاهش وزن نشان داده است که مربوط به از دست دادن مولکول‌های آب در سطح نانو کامپوزیت می‌باشد. مرحله دوم در دمای بین ۲۵۰ تا ۳۸۰ درجه سلسیوس کاهش جرم به اندازه ۲/۵۸٪ به از دست دادن آب‌های داخل شبکه‌ای نسبت داده می‌شود. در دمای ۳۸۰ تا ۶۵۰ درجه سلسیوس با ۴/۵۲٪ کاهش جرم مربوط به فروپاشی ساختار بستر است. آخرین مرحله در دمای ۶۵۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس با کاهش جرم ۲/۵۵٪ مربوط به تجزیه $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ به اکسیدهای مربوطه است. شکل ۸ ب) مربوط به نمودار تجزیه گرمایی Tris-LDH-CO_3 است. کاهش جرم در دمای ۳۰ تا ۷۰ درجه سلسیوس مربوط به از دست دادن آب‌های جذب سطحی بستر است.

الف



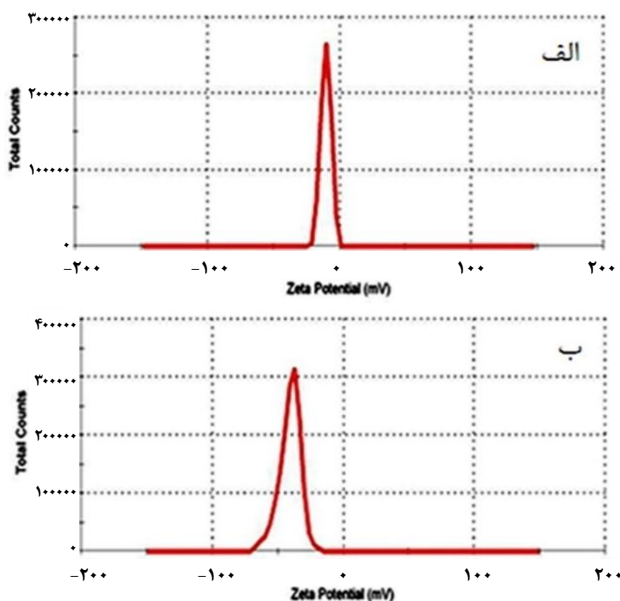
شکل ۵- الف) تصاویر SEM مربوط به $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ و (ب) نقشه پراکندگی عنصری در $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$



شکل ۶- طیف EDAX مربوط به (الف) Tris-LDH-CO_3 و (ب) $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$

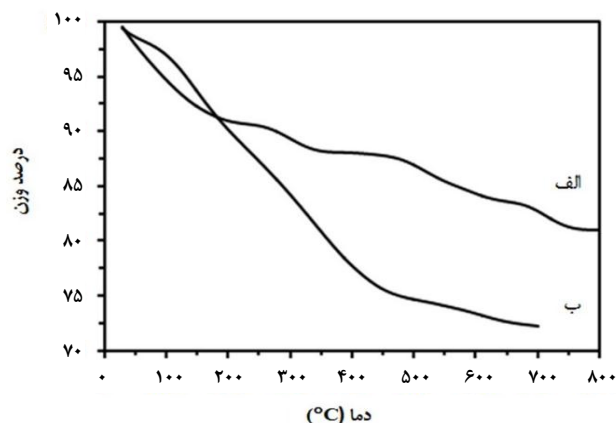
الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

در شکل ۷ الگوی XRD نانوکامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ و Tris-LDH-CO_3 برای مقایسه داده شده است. خطوط مشاهده شده



شکل ۹ - آنالیز زتا پتانسیل مربوط به الف) Tris-LDH-CO_3 و ب) نانوکامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$

به همراه ۰/۵ میلی لیتر از هیدروژن پراکسید تحت هم زدن شدید محلول انجام شد. در طی فرایند کاتالیزگری، از محلول واکنش در زمان‌های گوناگون نمونه برداری شد و تغییرات در شدت جذب بیشینه رنگ (۶۶۳ نانومتر) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر طیف فرابنفش - مرئی اندازه‌گیری شد. کاتالیزگر ناهمگن با سانتریفیوژ جدا سازی شده و با آب مقطر شسته داده شد. واکنش تخریب رنگ با هیدروژن پراکسید بدون نانوکامپوزیت بررسی شد. به ۳۰ میلی لیتر رنگ متیلن بلو مقدار ۰/۵ میلی لیتر هیدروژن پراکسید افزوده شد و برای مدت ۸۰ دقیقه محلول در دمای اتاق به زده شد. بررسی‌ها نشان داد که در این شرایط تنها ۱۶٪ از رنگ تخریب شد. آزمایش با شرایط بالا اما بدون افزودن هیدروژن پراکسید انجام شد. نتیجه‌ها نشان داد مقدار چشمگیری از شدت جذب رنگ کاسته می‌شود. بررسی‌های بیش‌تر نشان داد که در این شرایط رنگ جذب سطح کاتالیزگر می‌شود و تخریب رنگ رخ نمی‌دهد. با شستشوی کاتالیزگر با استن مقادیر زیادی از رنگ آن جدا می‌شود. نمودارهای طیف فرابنفش - مرئی مربوط به تخریب رنگ متیلن بلو با مقادیر حجمی ذکر شده مقدار بهینه حجم رنگ را ۳۰ میلی لیتر نشان داد. با افزایش مقدار حجم رنگ متیلن بلو درصد بیشتری از رنگ حذف می‌شود. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که منحنی شیب تندی داشته و میزان تخریب رنگ به سرعت افزایش یافته است. این شاید به علت وجود تعداد زیاد مکان‌های فعال و اشباع نشده روی سطح کاتالیزگر است.



شکل ۸ - تجزیه وزن سنجی حرارتی (TGA) به نانوکامپوزیت الف) $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ و ب) Tris-LDH-CO_3 در اتمسفر نیتروژن و با سرعت رویش دمایی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه.

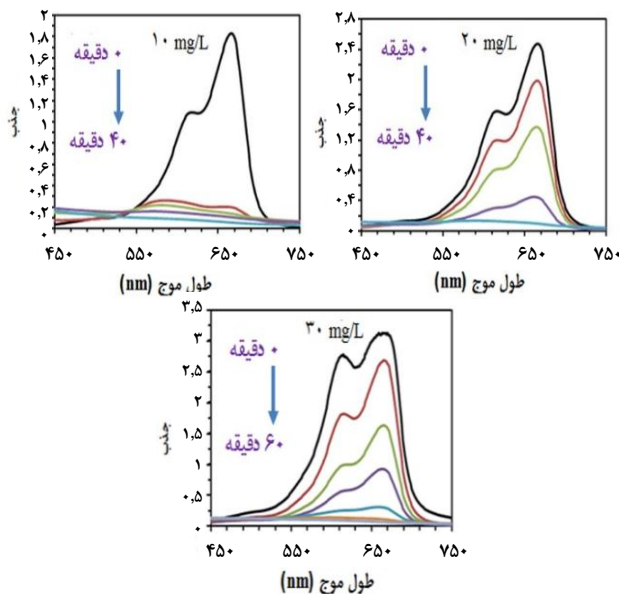
در دمای ۷۰ تا ۲۵۰ درجه سلسیوس به اندازه ۱۰/۵۶٪ کاهش جرم داشته است که مربوط به از دست دادن آب‌های درون لایه‌ها می‌باشد. کاهش جرم ۱۵/۳۳٪ در دمای ۲۵۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس به فروپاشی ساختار بستر مربوط می‌شود. همانطور که از تصویرهای TGA دیده می‌شود، نانوکامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ در مقایسه با Tris-LDH-CO_3 دارای پایداری حرارتی بالاتری می‌باشد. درصد بالاتر ماده باقی مانده در نانوکامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ در مقایسه با Tris-LDH-CO_3 نشانگر جایگزینی پلی اکسومتالات در بستر است.

زتا پتانسیل

در شکل ۹ زتا پتانسیل مربوط به Tris-LDH-CO_3 و نانوکامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ داده شده است. همان‌گونه که انتظار می‌رود با جایگزینی $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ بار سطحی بستر در مقایسه با Tris-LDH-CO_3 افزایش یافته است. مقدار بار سطحی Tris-LDH-CO_3 ۱۰/۲- است در حالی که برای نانوکامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ ۴۰/۷- است (شکل ۹).

واکنش کاتالیزگری تخریب متیلن بلو با نانوکامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$

به منظور بررسی اثر کاتالیزگری نانوکامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ فرایند تخریب متیلن بلو بررسی شد. نتیجه‌های حاصل، ویژگی کاتالیزگری نانوکامپوزیت در فرآیند تخریب رنگ نشان داد. این آزمایشات در یک بالن شیشه‌ای با ظرفیت ۱۰۰ میلی لیتر و در شرایط نور و دمای اتاق انجام شد. واکنش با حجم‌های ۱۰، ۳۰، ۵۰ میلی لیتر از متیلن بلو با غلظت ۱۰ mg/L و مقدار ۲۰ میلی گرم از نانوکامپوزیت

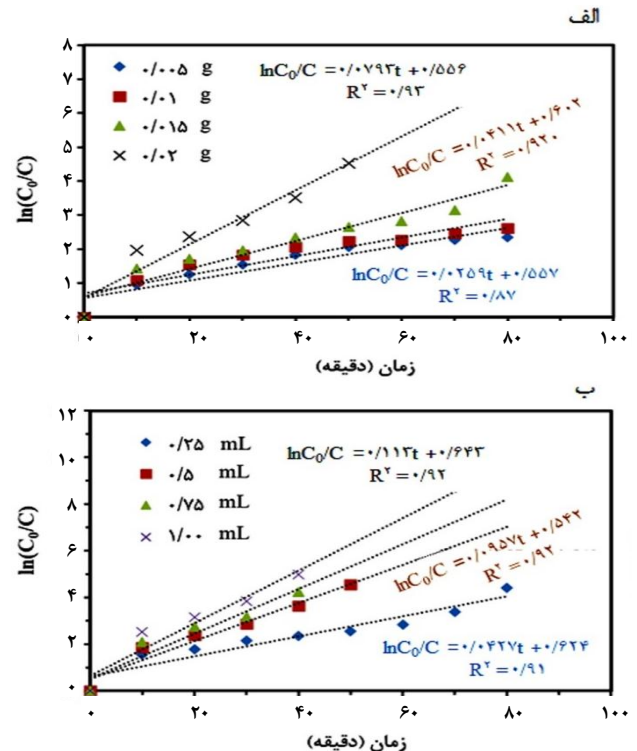


شکل ۱۰- اثر مقدار غلظت رنگ بر واکنش کاتالیزگری تخریب ۳۰ میلی لیتر متیلن بلو در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر و ۰/۵ میلی لیتر هیدروژن پراکسید

زمان واکنش زیاد شده و درصد تخریب هم کمی کاهش یافته است ولی کاتالیزگر به خوبی تا ۳۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو با غلظت ۳۰ mg/L در حضور ۰/۵ میلی لیتر هیدروژن پراکسید تخریب کرد (شکل ۱۰). اثر pH روی ویژگی کاتالیزگری نانوکامپوزیت (۲۰ میلی گرم) بررسی شد. نتیجه نشان داد که سرعت تخریب در pH های پایین بیشتر است. اگر چه کاتالیزگر در pH های ۳، ۵ و ۷ به خوبی واکنش تخریب متیلن بلو را کاتالیز می کند، می توان گفت که کاتالیزگر بهترین کارایی را در pH برابر ۵ دارد. در pH برابر ۹ تخریب کامل نمی شود. در pH های پایین، یون های H مثبت بر روی سایت های جذب غلبه می کنند و سطح جذب شونده، مثبت تر شده و جاذبه بین رنگ و کاتالیزگر بیشتر می شود. اما با افزایش pH، یون های OH منفی در سطح جذب شونده بیشتر شده و نیروی دافعه بین رنگ و کاتالیزگر بیش تر شده و تخریب رنگ کمتری صورت می گیرد به این دلیل با کاهش pH سرعت واکنش افزایش می یابد (شکل ۱۱).

بررسی اثر Tris-LDH-Fe₂W₁₈Fe₄ در تخریب رنگ های دیگر

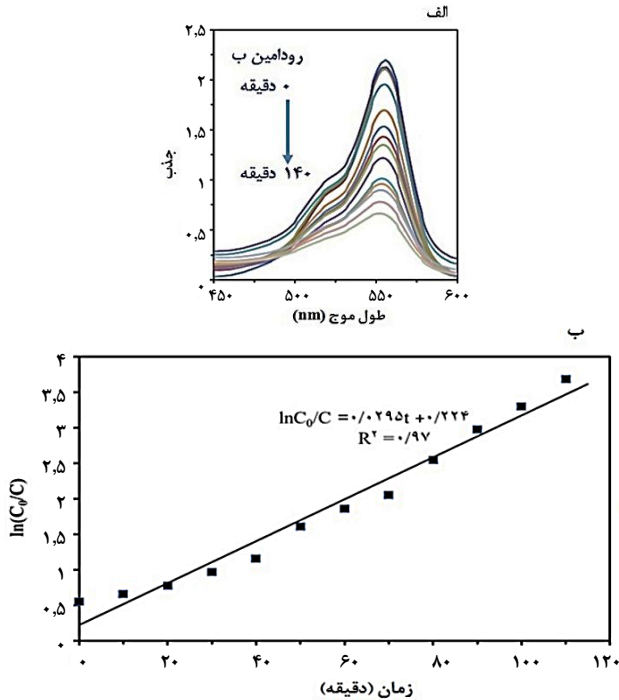
اثر کاتالیزگری Tris-LDH-Fe₂W₁₈Fe₄ در تخریب رنگ های کاتیونی متیلن بلو و رودامین ب و آنیونی متیل اورانژ و کنگو رد بررسی شد (۳۰ میلی لیتر از این محلول های با غلظت ۱۰ mg/L). کاتالیزگر عملکرد خوبی در تخریب رنگ های کاتیونی در مقایسه با رنگ های آنیونی نشان داد. این نتیجه ها با توجه به بار سطحی منفی



شکل ۹ الف) اثر مقدار نانوکامپوزیت Tris-LDH-Fe₂W₁₈Fe₄ بر روی سنتیک واکنش کاتالیزگری تخریب متیلن بلو ۱۰ mg/L و مقدار ۰/۵ میلی لیتر هیدروژن پراکسید و ب) اثر مقدار هیدروژن پراکسید بر روی سنتیک واکنش کاتالیزگری تخریب ۳۰ میلی لیتر متیلن بلو با غلظت ۱۰ mg/L

ولی در ادامه با افزایش زمان، مقدار تخریب به طور تقریبی ثابت شده و به تعادل رسیده که این امر ناشی از پر شدن مکان های فعال روی سطح جاذب و یا کامل شدن ظرفیت جذب باشد. به منظور بهینه سازی شرایط واکنش، مقدارهای گوناگونی از نانوکامپوزیت استفاده شد. نتیجه ها نشان داد که با افزایش مقدار کاتالیزگر، سرعت تخریب رنگ نیز افزایش می یابد که علت آن افزایش سطح جاذب قابل دسترس برای مولکول های رنگ و به دنبال آن افزایش دسترسی مولکول های رنگ به مکان های جذب روی جاذب مورد نظر است. در واکنش های جداگانه اثر مقدارهای گوناگون نانوکامپوزیت و حجم هیدروژن پراکسید بررسی شد. بررسی نشان داد که تغییرهای غلظت از معادله شبه درجه اول $\ln C_0/C = k_{obs}t$ که در آن C_0 غلظت اولیه و C غلظت بعد از زمان t است، پیروی می کند (شکل ۹). با توجه نمودارها ۲۰ میلی گرم از نانوکامپوزیت و ۰/۵ میلی لیتر هیدروژن به عنوان مقدار بهینه، انتخاب شدند.

اثر غلظت رنگ متیلن بلو روی ویژگی کاتالیزگری نانوکامپوزیت (۲۰ میلی گرم) بررسی شد. نتیجه ها نشان می دهد که هر چند مقداری



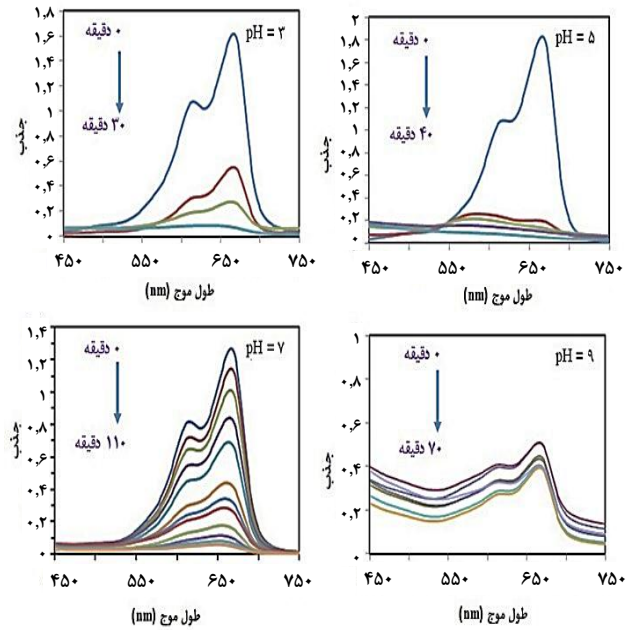
شکل ۱۲- الف) طیف UV-Vis (ب) نمودار تغییرات غلظت مربوط به تخریب ۳۰ میلی لیتر ردامین بی با غلظت ۱۰ mg/L و مقدار ۲۰ میلی گرم نانوکامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ در دمای ۳۰ درجه سلسیوس

بررسی انتخاب پذیری نانو کامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$

به منظور بررسی انتخاب پذیری نانوکامپوزیت، محلول‌های جداگانه رنگ متیلن بلو با متیل اورنژ و متیلن بلو با کنگو رد در شرایط بهینه مورد استفاده قرار گرفت. همان گونه که در طیف‌های مربوطه آشکار است در زمان‌های مشخص متیلن بلو تخریب می‌شود ولی تخریب متیل اورنژ و کنگو قرمز خیلی کم است. متیل اورنژ و کنگو قرمز رنگ‌های آنیونی هستند بنابراین برهمکنش مناسبی با سطح جاذب نخواهند داشت و انتظار می‌رود تخریب آن‌ها نسبت به متیلن بلو به کندی صورت گیرد (شکل ۱۳). این نتیجه سازگار با نتیجه‌های زتا پتانسیل است. زتا پتانسیل نشان داد که سطح کاتالیزگر دارای بار سطحی منفی است.

بررسی اثر اجزای تشکیل دهنده نانوکامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ در تخریب متیلن بلو

بررسی اجزای نانوکامپوزیت، Tris-LDH-CO_3 و $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ بر روی تخریب رنگ متیلن بلو انجام شد. محلول متیلن بلو در حضور پلی اکسومتالات $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ در زمان کمی بی رنگ می‌شود ولی، این ترکیب در محلول به صورت همگن است بنابراین جداسازی و استفاده دوباره آن سخت است.



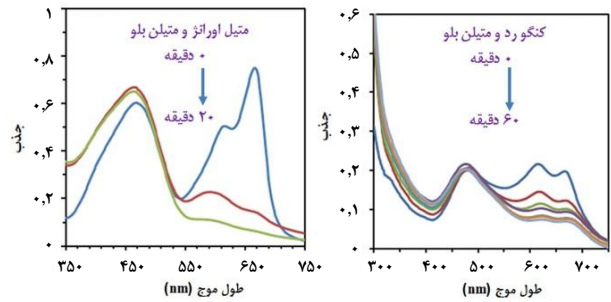
شکل ۱۱- اثر pH بر کاتالیزگری $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ در تخریب ۳۰ میلی لیتر متیلن بلو با غلظت ۱۰ mg/L و مقدار ۲۰ میلی گرم نانوکامپوزیت

کاتالیزگر (نتیجه‌های زتا پتانسیل) قابل توجه است. از طرف دیگر، در میان رنگ‌های کاتیونی، کاتالیزگر عملکرد بهتری در تخریب متیلن بلو در مقایسه با ردامین ب از خود نشان داد. در بازه زمانی که تخریب متیلن بلو به طور کامل انجام می‌شود، هنوز مقدار چشمگیری از ردامین ب باقی مانده است (شکل ۱۲). این شواهد تایید می‌کند که جذب سطحی رنگ با برهمکنش الکترواستاتیکی نقش مهمی در عملکرد کاتالیزگر ایفا می‌کند. هر دو رنگ متیلن بلو و ردامین بی کاتیونی هستند تفاوت در اثر کاتالیزگری نانو کاتالیزگر نسبت به آن‌ها را می‌توان به بزرگ‌تر بودن اندازه مولکول‌های رنگ اخیر نسبت داد. همان گونه که پیش‌تر گفته شد آنیون $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ جایگزین یون کربنات در گالری بین لایه‌های Tris-LDH-CO_3 می‌شود. این گالری دارای اندازه مشخص است و مانند یک واکنشگاه عمل می‌کند. گونه‌ای که آسان تر وارد این واکنش‌گاه شود سریعتر وارد واکنش می‌شود. ردامین بی در مقایسه با متیلن بلو دارای حجم و اندازه بزرگتری است همین عامل باعث می‌شود که ورود آن به گالری $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ به سهولت کمتری رخ دهد و بنابراین تخریب آن هم با سرعت کمتری انجام می‌شود [۲۶-۲۸،۲۰]. تشکیل گونه‌های پراکسو از $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ در اثر واکنش آن با هیدروژن پر اکسید و تشکیل رادیکال آزاد هیدروکسیل سازوکار پیشنهادی تخریب این رنگ‌ها می‌تواند در نظر گرفت [۲۹،۳۰].

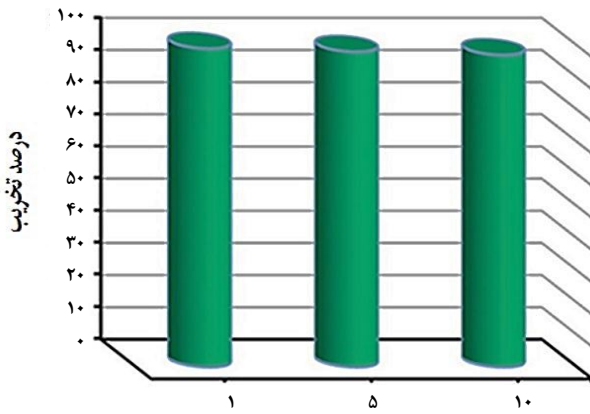
جدول ۱. مقایسه عملکرد کاتالیزگری $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ با ترکیبات مشابه*

نانو کامپوزیت	مقدار نانو کامپوزیت (mg)	غلظت متیلن بلو (mg/L)	زمان تخریب (دقیقه)	درصد تخریب
$\text{Tris-LDH-PW}_{12}\text{O}_{42}^{3-}$ [۲۰]	۵۰	۱۰	۱۴۰	۹۹
$\text{Tris-LDH-LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ [۲۰]	۵۰	۱۰	۱۴۰	۷۰
$\text{Tris-LDH-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ [۲۰]	۵۰	۱۰	۱۴۰	۶۰
Tris-LDH-CO_3 [۲۰]	۵۰	۱۰	۱۴۰	۳۵
$\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$	۲۰	۱۰	۴۰	۹۹

* هیدروژن پراکسید ۵۰۰ میکرو لیتر، دما ۳۰ درجه سلسیوس و غلظت محلول ۵۰ میلی لیتر

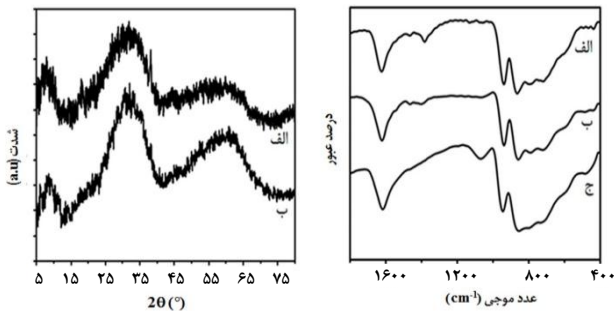


شکل ۱۳- طیف UV-Vis مربوط به تخریب مخلوط رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ و مخلوط رنگ متیلن بلو و کونگو قرمز با ۲۰ میلی گرم از نانو کامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$



تعداد دفعات استفاده در واکنش

شکل ۱۴- نمودار میله‌ای مربوط به قابلیت استفاده مجدد نانو کامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ در تخریب متیلن بلو



شکل ۱۵- سمت راست الف) طیف FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت تازه، ب) بعد از ۵ و ج) بعد از ۱۰ بار استفاده مجدد و سمت چپ الف) الگوی XRD نانو کامپوزیت تازه و ب) بعد از ۱۰ بار استفاده مجدد

در تخریب رنگ‌های مانند متیلن بلو، رد امین بی، متیل اورانژ و کونگو قرمز و اثر پارامترهای متفاوت روی آن بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیزگر انتخاب پذیری خوبی نسبت به تخریب رنگ‌های کاتیونی مانند متیلن بلو و رد امین بی در مقایسه با

در حضور Tris-LDH-CO_3 به عنوان کاتالیزگر بعد از گذشت ۸۰ دقیقه تنها مقدار کمی از شدت نوارهای جذبی رنگ کم شد که می‌توان به جذب سطحی رنگ نسبت داد.

بررسی بازیافت و قابلیت استفاده مجدد از نانو کامپوزیت $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$

کاتالیزگر بعد از ۱، ۵ و ۱۰ بار استفاده در واکنش، با سانتریفیوژ جداسازی، با آب و استون چندین بار شسته شده و برای انجام واکنش با همان شرایط قبلی آماده شد. بررسی‌ها نشان داد که نانو کامپوزیت سنتز شده حداقل ۱۰ بار قابلیت استفاده دوباره در فرآیند تخریب رنگ متیلن بلو دارد (شکل ۱۴). طیف FT-IR و XRD نانو کامپوزیت بعد از ۱۰ بار استفاده و باره در واکنش نشان داد که تغییر شاخصی در ساختار نانو کامپوزیت دیده نمی‌شود (شکل ۱۵). مقایسه عملکرد کاتالیزگری $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ با نانو کامپوزیت‌های مشابه نشان می‌دهد که $\text{Tris-LDH-Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ از $\text{Tris-LDH-LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ و $\text{Tris-LDH-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ عملکرد بهتری داشته است (جدول ۱). در مقایسه با $\text{Tris-LDH-PW}_{12}\text{O}_{42}^{3-}$ که دارای پلی اکسومتالات کگین $\text{PW}_{12}\text{O}_{42}^{3-}$ است عملکرد همانند ولی در زمان کوتاه تر نشان می‌دهد [۲۰].

نتیجه‌گیری

پلی اکسومتالات ساندویچی نوع B، $[(\text{FeW}_9\text{O}_{34})_2\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ کاتالیزگری همگن با حلالیت بالا و سطح ویژه به طور نسبی کم است. با قرار گرفتن این ترکیب در بین لایه‌های هیدروکسید دوگانه لایه‌ای اصلاح شده با تریس (هیدروکسی متیل) آمینومتان ($\text{Tris-Zn}_3\text{Al-LDH}$) خواص کاتالیزگری آن به طور چشمگیری بهبود می‌یابد. فعالیت کاتالیزگری نانو کامپوزیت $\text{Tris-LDH}-[(\text{FeW}_9\text{O}_{34})_2\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$

رنگ‌های آنیونی متیل اورانژ و کونگو قرمز دارد. مقادیر بهینه از حجم و غلظت رنگ متیلن بلو، pH محلول، مقدار کاتالیزگر، مقدار هیدروژن پراکسید پیدا شد. نانوکامپوزیت قابل بازیافت و بیش از ۱۰ بار استفاده دوباره بدون تغییر محسوس در ساختار و فعالیت می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۱۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۲/۱۳

مراجع

- [1] Pope M.T., Muller A., [Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines](#), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **30**: 34 (1991).
- [2] Du D.Y., Qin J.S.; Li S. L., Su Z.M., Lan Y. Q., [Recent Advances in Porous Polyoxometalate-Based Metal-Organic Framework Material](#), *Chem. Soc. Rev.*, **43**: 4615 (2014).
- [3] Bai L., Lin B.Z., Houg X.F., Chen Z.J., Cao, X. G., [Hydrothermal Synthesis, Crystal Structures and Electrochemical Properties of Two Phosphatungstates Containing Keggin Clusters, \[Cu\(2,2'-bipy\)₂\]₅\[PW₁₂O₄₀\] · 2H₂O and \(Hpip\)₃\[PW₁₂O₄₀\]](#), *J. Clust. Sci.*, **19**: 561 (2008).
- [4] Saku Y., Sakai Y., Nomiya K., [Relation Among the 2-Type Complexes of Hafnium \(IV\)/Zirconium \(IV\) with Mono-Lacunary Dawson Polyoxometalate Ligands](#), *Inorg. Chim. Acta*, **363**: 967 (2010).
- [5] Amir B., Annette R., [The Anderson-Evans Polyoxometalate: From Inorganic Building Blocks Via Hybrid Organic Structures to Tomorrows Bio-POM](#), *Coord. Chem. Rev.*, **307**: 42 (2015).
- [6] Bamoharram F.F., Heravi M., Roshani M., Jahangir, M., Gharib A., [Preyssler Catalyst, \[NaP₅W₃₀O₁₁₀\]¹⁴⁻: A Green, Efficient and Reusable Catalyst for Esterification of Salicylic Acid with Aliphatic and Benzylic Alcohols](#), *Appl. Catal. A Gen.*, **302**: 42 (2006).
- [7] Zhao J.W., Zheng S.T., Yang G.Y., [Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of Three Inorganic-Organic Composite Sandwichtype Phosphotungstates](#), *J. Solid State Chem.*, **180**: 3317 (2007).
- [8] Hill C.L., [Progress and Challenges in Polyoxometalate-Based Catalysis and Catalytic Materials Chemistry](#), *J., Mol., Catal. Chem., A.*, **262**: 2 (2007).
- [9] Li Q., Shang J.K., [Inverse Opal Structure of Nitrogen- Doped Titanium Oxide with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity](#), *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**: 660 (2008).
- [10] Ye J.J., Wu C.D., [Immobilization of Polyoxometalates in Crystalline Solids for Highly Efficient Heterogeneous Catalysis](#), *Dalton Trans.*, **45**: 10101 (2016).
- [11] Saghi M., Mahanpoor K., Shafiei H., [Preparation of Nano Spherical \$\alpha\$ -Fe₂O₃ Supported on 12-Tungstosilicic Acid Using Two Different Methods: A Novel Catalyst](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng (IJCCE)*, **37**(1): 1-10 (2018).
- [12] Rezvani M. Ali, Khandan S., [Synthesis and Characterization of New Sandwich-Type Polyoxometalate/ Nanoceramic Nanocomposite, Fe₂W₁₈Fe₄@FeTiO₃, as a Highly Efficient Heterogeneous Nanocatalyst for Desulfurization of Fuel](#), *Solid State Sci.*, **98**: 106036 (2019).

- [13] Wight A.P., Davis M.E., [Design and Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Catalysts](#). *Chem. Rev.*, **102**: 3589 (2002).
- [14] Li, T., Z. Wei, Chen W., Miras H. N., Song Y.F., [Modular Polyoxometalate-Layered Double Hydroxides as Efficient Heterogeneous Sulfoxidation and Epoxidation Catalysts](#), *Chem. Cat. Chem.*, **10**: 188 (2018).
- [۱۵] شمی، زاهد، [تهیه‌ی نانو ساختار هسته - پوسته MgAL-LDH@PS برای حذف مؤثر آلودگی کروم\(VI\)](#)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۴۰(۳): ۲۳ تا ۳۵** (۱۴۰۰)
- [16] Liu J., Feng Li., Evans D., Duan X., [Stoichiometric Synthesis of a Pure Ferrite From a Tailored Layered Double Hydroxide \(Hydrotalcite-Like\) Precursor](#), *Chem. Commun.*, **3**: 542 (2003).
- [17] Liu, K., Xu, Y., Yao, Z., Miras, H. N., Song, Y. F., [Polyoxometalate-Intercalated Layered Double Hydroxides as Efficient and Recyclable Bifunctional Catalysts for Cascade Reactions](#), *Chem. Cat. Chem.*, **8**: 929 (2016).
- [18] Liu J. C., Qi B., Song Y. F., [Engineering Polyoxometalate-Intercalated Layered Double Hydroxides for Catalytic Applications](#), *Dalton Trans.*, **49**: 3934 (2020).
- [19] Ghiasi Moaser A., Khoshnavazi R., [Facile Synthesis and Characterization of Fe₃O₄@MgAl-LDH@STPOM Nanocomposites for Highly Enhanced and Selective Degradation of Methylene Blue](#), *New J. Chem.*, **41**: 9472 (2017).
- [20] Yang C., Zhixiao Y., Miras H.N., Song Y.F., [Modular Polyoxometalate-Layered Double Hydroxide Composites as Efficient Oxidative Catalysts](#), *Chem. Eur. J.*, **21**: 10812 (2015).
- [21] Li, T., Song Y. S., [Polyoxometalate- Layered Double Hydroxides Composite Materials: Design and Catalytic Application](#), *Catalysts*, **7**: 260 (2017).
- [22] Limanski, E.M., Piepenbrink, M., Droste, E, Burgemeister K., Krebs B., [Syntheses and X-ray Characterization of Novel \[M₄\(H₂O\)₂\(XW₉O₃₄\)₂\]ⁿ⁻ \(M=Cu^{II}, X=Cu^{II}; and M=Fe^{III}, X=Fe^{III}\) Polyoxotungstates](#), *J. Clust. Sci.*, **13**: 369 (2002).
- [23] Yang C., Yan D., Song Y.S., [Tris\(Hydroxymethyl\)Aminomethane Modified Layered Double Hydroxides Greatly Facilitate Polyoxometalate Intercalation](#), *Dalton Trans.*, **43**: 14570 (2014).
- [24] Saeed H., Bahram Y., [Zn-Al LDH Nanostructures Pillared by Fe Substituted Keggin Type Polyoxometalate: Synthesis, Characterization and Catalytic Effect in Green Oxidation of Alcohols](#), *Polyhedron*, **99**: 260 (2015).
- [25] Qu J., He X., Li X., Ai Z., Li Y., Zhang Q., Liu X., [Precursor Preparation of Zn-Al Layered Double Hydroxide by Ball Milling for Enhancing Adsorption and Photocatalytic Decoloration of Methyl Orange](#), *RSC Adv.*, **7**: 31466 (2017).
- [26] Yi F.Y., Zhu W., Dang S., Li J.P., Wu D., Li Y., Sun Z.M., [Polyoxometalates-Based Heterometallic Organic-Inorganic Hybrid Materials for Rapid Adsorption and Selective Separation of Methylene Blue From Aqueous Solutions](#), *Chem. Commun.*, **51**: 3336 (2015).

- [27] Yan A.X., Yao S., Li Y.G., Zhang Z.M., Lu Y., Chen W.L., Wang E.B., [Incorporating Polyoxometalates into a Porous MOF Greatly Improves Its Selective Adsorption of Cationic Dyes](#), *Chem. Eur. J.*, **20**: 1 (2014).
- [28] Rabbani M. Sadr Seghatoleslami Z., Rahimi R., [Selective Adsorption of Organic Dye Methylene Blue by Cs₄H₂ PMo₁₁FeO₄₀ .6H₂O in Presence of Methyl Orange and Rhodamine-B](#), *J. Mol., Struct.*, **1146**: 113 (2017).
- [29] Omwoma S., Gore C. T., Ji Y., Hu C., Song, Y.F., [Environmentally benign polyoxometalate materials](#) [Author links open overlay panel](#), *Coord. Chem. Rev.*, **286**: 17(2015).
- [30] Oxana A. Kholdeeva, [Hydrogen Peroxide Activation over Ti^{IV}: What Have We Learned from Studies on Ti-Containing Polyoxometalates](#), *Eur. J. Inorg. Chem.*, **10**: 1595 (2013).