

# بررسی فعالیت فتوکاتالیستی پلی‌اکسومتالات‌های روی (II) و منگنز (II) تثیت شده بر روی اکسید برای تجزیه رنگ‌های آلی

ریابه حاجیان<sup>+</sup>، نرگس زمان زاده

دانشکده شیمی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

**چکیده:** در این مقاله دو پلی‌اکسومتالات استخلاف شده نوع کگین  $[(n-C_4H_9)_4N]_5PMo_2W_9O_{39}(Zn^{2+}OH_2).3H_2O_5$  و  $[(n-C_4H_9)_4N]_5PMo_2W_9O_{39}(Mn^{2+}OH_2).3H_2O$  تثیت شده بر روی بستر ZnO تهیه گردید. این دو کاتالیست ناهمگن توسط روش  $UV-Vis$ ،  $UV-Vis$ ،  $DR$ ،  $UV-Vis$ ،  $EDX$ ،  $FESEM$ ،  $XRD$ ،  $TG$ ،  $BET$  و  $ICP$  شناسایی شد. این کاتالیست‌های تهیه شده در تخریب رنگ‌های متیلن‌بلو (کاتیونی)، رد امین B (کاتیونی) و بروموتیمول بلو (شناساگر) و متیل اورانژ (آنیونی، آزو) در حضور هیدروژن پراکسید و تحت تابش نور خورشید، فعالیت فتوکاتالیستی بالایی از خود نشان دادند. بر اساس مدل سنتیکی لانگمویر-هینشل وود، سنتیک تخریب اکسایشی چهار رنگ برای روی اکسید، دو پلی‌اکسومتالات همگن و دو فتوکاتالیست ناهمگن به عنوان واکنش‌های مرتبه اول بررسی شد. فعالیت تخریب فتوکاتالیستی گونه‌های ناهمگن نسبت به انواع همگن برتری داشت. همچنین، این سیستم‌ها قابلیت بازیابی و استفاده مجدد در شش دوره کاتالیستی را بدون کاهش قابل توجه در میزان تخریب رنگ دارند.

**واژه‌های کلیدی:** پلی‌اکسومتالات، تخریب رنگ، متیلن بلو، رد امین B، بروموتیمول، متیل اورانژ

**KEYWORDS:** Polyoxometalates, Dye degradation, Methylene blue, Rhodamine B, Bromothymol blue, Methyl orange

## مقدمه

و تخریب زیستی وجود دارد [۳،۴]. نگرانی‌های زیادی راجع به رنگ‌ها به دلیل اثرات سمی آن‌ها ایجاد شده است که این اثرات شامل جهش‌زایی، شکستگی‌های کروموزومی، سرطان‌زایی و مسمومیت تنفسی است. پس تمرکز روی روش‌ها و فناوری‌های خاص برای حذف رنگ‌ها از انواع مختلف جوی‌های فاضلاب مدنظر است [۵،۶]. متیلن بلو (MB)<sup>۱</sup> یک رنگ کاتیونی با فرمول شیمیایی  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  است که به طور گسترده برای رنگ‌زایی پنبه، پشم و ابریشم مورد استفاده قرار می‌گیرد. رنگ بروموتیمول بلو (BTB)<sup>۲</sup> اسیدیته ضعیفی دارد و به عنوان شاخصی

آلودگی آب تهدیدی جدی برای سلامت انسان و اکوسیستم‌های زیستی به شمار می‌رود. یکی از عوامل اصلی این مسئله زیست‌محیطی، استفاده گسترده از صنعت چاپ و رنگ‌رزی است [۱،۲]. بسیاری از رنگ‌های آلی در شرایط طبیعی پایداری زیادی در آب دارند و به دلیل سمیت و سرطان‌زایی، تهدیدی جدی برای سلامتی انسان محسوب می‌شوند. پس حذف رنگ‌های آلی از فاضلاب بر اساس ملاحظات ایمنی، ضروری است. چندین روش برای حذف مولکول‌های رنگی آلی از فاضلاب مثل تخریب فتوکاتالیستی، جذب فیزیکی

+E-mail: rhajian@yazd.ac.ir

\*عهده‌دار مکاتبات

(۱) Methylene blue

(۲) Bromothymol blue

پایین تر است [۲۲]. گستره شکاف باند<sup>۷</sup> روی اکسید (۳/۲۰ الکترون ولت) امکان فعال شدن توسط اشعه ماوراء بنفش را فراهم می کند. با این حال، کاربرد عملی ZnO محدود است زیرا تنها ۵ درصد از انرژی خورشیدی در ناحیه ماوراء بنفش قرار دارد [۲۳، ۲۴]. در کامپوزیت<sup>۸</sup> روی اکسید - پلی اکسومتالات (POM-ZnO)، ماهیت پذیرندگی چندالکترونی پلی اکسومتالات باعث کاهش شکاف باند اکسید روی و مانع از باز ترکیب الکترون و حفره در نیمه رسانای ZnO می شود. این پدیده سبب انتقال الکترون از نوار هدایت ZnO به نوار ظرفیت پلی اکسومتالات می گردد [۲۵، ۲۶]. در سال های اخیر، فعالیت فتوکاتالیستی انواع مختلف پلی اکسومتالات در حالت همگن برای تخریب رنگ های آلی مورد بررسی قرار گرفته است [۳۰-۳۷]. طی چند دهه گذشته، تعدادی ترکیب هیبریدی پلی اکسومتالات بر پایه روی اکسید (ZnO) سنتز گردید و فعالیت فتوکاتالیستی آنها در تخریب انواع رنگ ها مورد بررسی قرار گرفت و نتایج قابل قبولی به دست آمد [۲۶-۲۳، ۳۱-۳۳]. با توجه به اهمیت موضوع پاک سازی محیط زیست، در سال های اخیر تهیه سیستم های ناهمگن از پلی اکسومتالات در تخریب رنگ ها و ترکیبات مسموم مورد توجه قرار گرفته است [۳۶-۳۴]. در این پژوهش، پلی اکسومتالات کگین<sup>۹</sup> استخلاف شده با فلز روی و منگنز بر روی نگه دارنده ZnO (Zn-POM@ZnO, Mn-POM@ZnO)، سنتز شدند تا مشکل محدودیت عملکرد فتوکاتالیستی برای تجزیه آلاینده های رنگی تحت تابش نور خورشید برطرف گردد. بدین منظور، پارامترهای مختلفی مانند مقدار فتوکاتالیست، pH، زمان تابش نور و مقدار H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بهینه شدند. همچنین، سنتیک تجزیه متیلن بلو، متیل اورانژ، بروموتیمول بلو و رودامین B به عنوان مدل آلودگی آلی در محلول آبی تحت تابش نور خورشید مورد بررسی قرار گرفت.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی و دستگاه ها

مواد و رنگ های مورد استفاده از درجه خلوص بالا برخوردار بوده و نیازی به خالص سازی بیشتر نداشتند. رنگ های مدل MB، MO، RHB و BTB از شرکت های تجاری در دسترس (مرک<sup>۱۰</sup>) تهیه شدند. طیف های زیرقرمز تبدیل فوریه توسط دستگاه BRUKER 55 EQUINOX در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ کایزر ثبت گردید. برای بررسی پایداری حرارتی نمونه و تخریب ساختاری آن از دستگاه TA مدل Q600

برای تعیین pH محلول استفاده می شود [۷]. محلول رنگ بروموتیمول بلو در محیط های اسیدی، خنثی و قلیایی به ترتیب به رنگ های زرد، سبز و آبی دیده می شود. رنگ های دارای گروه عاملی آزو، از جمله متیل اورانژ (MO)<sup>۱</sup>، به دلیل وجود آمین ها، سمی محسوب می گردند و از رایج ترین رنگ های مورد استفاده در صنعت مواد هستند [۸]. متیل اورانژ با فرمول شیمیایی C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>S یک شاخص کاتیونی و شناساگر اسید-باز است که در pH= ۳/۴ قرمز و در pH= ۴/۴ زرد است. رد امین B (RHB)<sup>۲</sup> یک رنگ آلی کاتیونی با فرمول شیمیایی C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و دارای خواص فلورسانس است که در کاربردهای زیست فناوری مانند میکروسکوپ، طیف سنجی همبستگی فلورسانس و یاخته شناسی<sup>۳</sup> مورد استفاده قرار می گیرد [۳]. روش های متعددی برای تصفیه پساب های رنگی در فاضلاب وجود دارد که شامل لخته شدن<sup>۴</sup>، جذب فیزیکی، تخریب باکتری هوازی و بی هوازی و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP)<sup>۵</sup> می شود [۹-۱۵]. اکسایش پیشرفته روشی با بازده بالا است که بسیاری از ترکیبات آلی را اکسید می کند و به عنوان رویکردی نوین برای حذف آلاینده ها از فاضلاب مورد توجه قرار گرفته است [۱۰]. یکی از معایب قابل توجه روش های اکسیداسیون پیشرفته، نیاز به انرژی بالا مانند نور فرابنفش است. با این حال، نور خورشید می تواند به عنوان یک منبع انرژی جایگزین برای غلبه بر این مشکل باشد [۹]. پلی اکسومتالات ها (POMs)<sup>۶</sup> یا پلی آنیون ها، دسته ای مهمی از ترکیبات با پیوند فلز-اکسیژن هستند که ترکیبات چندوجهی مختلفی را با بالاترین حالت اکسایش فلزات واسطه تشکیل می دهند [۱۶، ۱۷]. این ترکیبات به دلیل خواص منحصر به فرد از جمله ویژگی های اکسایش-کاهش عالی، در زمینه های مختلف کاتالیستی، بیوشیمیایی و فتوکاتالیستی کاربرد دارند. با این وجود، حلالیت بالای پلی اکسومتالات مشکلات جدی در بازیابی و جداسازی آنها ایجاد کرده است. تهیه ترکیبات هیبریدی این ترکیبات با نگه دارنده های آلی و معدنی می تواند این مشکل را حل کند [۲۰-۱۸، ۱۴]. اکسید روی (ZnO) یک نیمه رسانای غیر آلی ارزان قیمت و سازگار با محیط زیست است که می تواند در سه ساختار بلوری ورتزیت، سولفید روی و کلرید سدیم وجود داشته باشد. ZnO از نظر ترمودینامیکی در ساختار ورتزیت پایدار است [۲۱]. اکسید روی (ZnO) دارای خواص ضدباکتری، ضد رسوب و فعالیت فتوکاتالیستی بالایی است. همچنین، هزینه تولید نانوذرات ZnO در مقایسه با تیتانیوم دی اکسید (TiO<sub>2</sub>)

(۱) Methyl orange

(۳) Cytology

(۵) Advanced Oxidation Processes

(۷) Band gap

(۹) Kegglin

(۲) Rhodamine B

(۴) Coagulation

(۶) Polyoxometalates

(۸) Composite

(۱۰) Merck

مایل به سبز Zn-POM به دست آمده صاف و خشک شد. برای سنتز Mn-POM از ۰/۵ گرم منگنز کلرید حل شده در آب استفاده گردید و بقیه مراحل مشابه با سنتز Zn-POM انجام شد و نهایتاً رسوب سفید مایل به قهوه‌ای Mn-POM به دست آمد.

### تثبیت پلی اکسومتالات بر روی

#### ZnO (Mn-POM@ZnO, Zn-POM@ZnO)

در یک بشر، ۲ گرم روی اکسید در ۶۰ میلی لیتر آب مقطر پخش شد. سپس ۰/۵ گرم پلی اکسومتالات استخلاف شده (فلز روی و فلز منگنز به طور مجزا) در حداقل استونتریل حل شده و قطره قطره به مخلوط روی اکسید اضافه گردید و به مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد. کاتالیست‌های ناهمگن حاصل (Mn-POM@ZnO, Zn-POM@ZnO)، چندین بار با حلال شسته و با استفاده از سانتریفیوژ جدا و خشک شد.

#### روش عمومی بررسی تخریب فتوکاتالیستی رنگ با استفاده از کاتالیست‌های

##### ناهمگن تحت تابش نور خورشید در حضور آب اکسیژنه

فعالیت کاتالیستی Zn-POM@ZnO و Mn-POM@ZnO برای تجزیه چندین رنگ مانند MB، RHB، MO و BTB در حضور مقدار معینی  $H_2O_2$  تحت تابش خورشیدی مورد بررسی قرار گرفت. در یک روش آزمایشگاهی، محلول ۵۰ میلی لیتری حاوی (۵۰ میلی گرم بر لیتر MB، ۱۰ میلی گرم بر لیتر RHB، ۵۰ میلی گرم بر لیتر BTB و ۱۰ میلی گرم بر لیتر MO) به طور جداگانه تهیه شد و مقدار مشخص فتوکاتالیست به محلول اضافه گردید. قبل از تابش خورشید، محلول به مدت ۳۰ دقیقه در شرایط تاریکی هم زده شد تا به تعادل جذب-واجذب مناسب رنگ‌ها روی سطوح کاتالیست برسد. در مرحله بعد، ۰/۵ میلی لیتر  $H_2O_2$  به این محلول اضافه شد، به یک بشر ۵۰ میلی لیتری منتقل شد، با سلوفان پوشانده شد و در معرض تابش خورشیدی قرار گرفت. در تمام مراحل، دما کنترل می‌شد و تغییر دمای قابل توجهی مشاهده نگردید. در فواصل زمانی از پیش تعیین شده، حدود ۳ میلی لیتر از مخلوط جدا و با صافی کاتالیست معلق حذف شد. غلظت رنگ باقیمانده با اندازه‌گیری طول موج ماکزیم جذب رنگ در دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis آنالیز گردید. طول موج ماکزیم برای هر یک از رنگ‌های MB، RHB، MO و BTB به ترتیب ۶۶۶، ۵۵۵، ۴۳۱ و ۴۶۴ نانومتر است. میزان کاهش جذب برای نشان دادن تخریب رنگ مورد استفاده قرار گرفت. راندمان تخریب رنگ (%) با استفاده از معادله  $(C_0 - C) / C_0 \times 100$  تعیین گردید

استفاده شد. آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) توسط طیف‌سنج PILIPS مدل PW1730 با طول موج برابر ۱/۵۴ آنگستروم با جریان ۳۰ میلی آمپر و ولتاژ ۴۰ کیلووات انجام شد. میزان حذف رنگ‌ها با دستگاه اسپکتروفوتومتری Shimadzu 120 تعیین گردید. طیف‌های فرابنفش - مرئی جامد با دستگاه Sulid-UV مدل V-670 ثبت شد. سطح ویژه فتوکاتالیست بوسیله روش BET<sup>۲</sup> در دمای ۷۷ کلون از طریق جذب گاز نیتروژن با یک دستگاه مدل BELSORB-mini II بدست آمد. مقدار مولیدن بوسیله دستگاه‌های ICP-Spectrociros<sup>۳</sup> ساخت شرکت GEM مشخص شد. به منظور بررسی ریخت‌شناسی، شناسایی عناصر تشکیل دهنده و توزیع فراوانی آن‌ها در ترکیبات سنتز شده از آنالیزهای EDX<sup>۴</sup> و MAP با دستگاه FE-SEM<sup>۵</sup> (TESCAN) مدل MIRA II استفاده گردید. همچنین برای تنظیم pH محلول‌های رنگ، دستگاه متروم مدل Metter 651PH/MV به کار گرفته شد.

### سنتز پلی اکسومتالات‌های روی و منگنز

دو پلی اکسومتالات Mn-POM و Zn-POM طبق روش کار مقالات قبلی در سه مرحله سنتز و خالص‌سازی شدند [۳۷، ۳۸]. در ابتدا ۳۰ گرم نمک سدیم تنگستات،  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  در ۷۵ میلی لیتر آب مقطر حل شد. سپس ۰/۷۵ میلی لیتر اورتوفسفریک اسید (۱۴/۷ مولار) و ۵/۵ میلی لیتر استیک اسید غلیظ (۱۷/۴ مولار) به ترتیب به محلول اضافه گردید و محلول یک ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شد. نمک سفید رنگ سدیم پلی اکسومتالات  $\beta-Na_8HPW_9O_{34} \cdot 24H_2O$  حاصل شد. در نهایت، فرآورده مورد نظر به صورت رسوب سفید رنگ به دست آمد و با آب مقطر شسته، صاف و خشک شد. در مرحله دوم، ۱۱ گرم از نمک سدیم  $\beta-Na_8HPW_9O_{34} \cdot 24H_2O$  در محلول ۲۰ میلی لیتر سدیم مولیبدات (۱ مولار) و ۱۶ میلی لیتر هیدروکلریدیک اسید (۱ مولار) حل شد. برای تنظیم pH محلول بین ۶ تا ۶/۵ تقریباً ۱۲ میلی لیتر هیدروکلریدیک اسید (۱ مولار) قطره قطره به محلول اضافه گردید. در نهایت نمک پتاسیم پلی اکسومتالات  $K_7PW_9Mo_2O_{39} \cdot 24H_2O$  با اضافه کردن مقدار کافی پتاسیم کلرید جامد، KCl به محلول حاصل شد. رسوب سفید رنگ به دست آمده با آب مقطر شسته و نهایتاً صاف و در خلاء خشک شد. ۳/۵ گرم نمک پتاسیم  $K_7PMo_2W_9O_{39} \cdot 24H_2O$  در آب ۹۰ °C حل شد. پس از پایین آوردن دما، در ظرف دیگری ۰/۵ گرم روی کلرید در آب مقطر حل و به محلول اضافه شد. pH محلول با استفاده از هیدروکلریدیک اسید ۱ مولار در pH=۳ تنظیم گردید. پس از ۲ ساعت هم‌زدن محلول با همزن مغناطیسی، مقدار کافی تترابوتیل آمونیوم برمید به محلول اضافه گردید و رسوب سفید

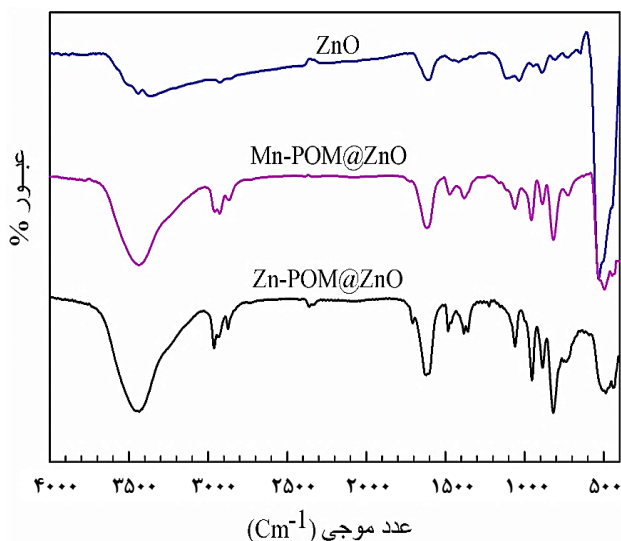
(۱) X Ray Diffraction

(۳) Inductively coupled plasma

(۵) Field Emission Scanning Electron Microscopy

(۲) Brunauer-Emmett-Teller

(۴) Energy-dispersive X-ray spectroscopy



شکل ۱ - طیف تبدیل فوریه مادون قرمز:  $\text{Mn-POM@ZnO}$ ،  $\text{ZnO}$  و  $\text{Zn-POM@ZnO}$

در  $2874$  و  $2964 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به ارتعاش C-H تترابوتیل آمونیوم نسبت داد. پس از تثبیت پلی‌اکسومتالات‌ها روی بستر، باند جدیدی در طیف‌ها در  $496 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد که مربوط به حالت ارتعاشی Zn-O بستر ZnO است [۳۹] (شکل ۱). این یافته نشان می‌دهد که پلی‌اکسومتالات‌های استخلافی به طور موفقیت‌آمیزی روی بستر قرار داده شده‌اند.

برای درک بهتر عملکرد فتوکاتالیستی  $\text{Mn-POM@ZnO}$ ،  $\text{ZnO}$  و  $\text{Zn-POM@ZnO}$  لازم است نمودارهای تاک<sup>۲</sup> و طیف DR UV-Vis<sup>۳</sup> مورد بررسی قرار گیرند (شکل ۲). باندهای جذب ترکیبات  $\text{Mn-POM@ZnO}$  و  $\text{Zn-POM@ZnO}$  در  $266$  نانومتر (LMCT<sup>۴</sup>) و  $496$  نانومتر (d-d) قابل مشاهده است. شکل ۲ (ب) طیف UV-Vis جامد نانوذرات ZnO را نشان می‌دهد. یک پیک پهن در  $350$  نانومتر مشاهده می‌گردد که مربوط به انتقالات بار LMCT اکسیژن به فلز روی است [۴۰]. با توجه به شکل ۲، باندهای جذب در  $350$  نانومتر برای  $\text{Zn-POM@ZnO}$  و  $\text{Mn-POM@ZnO}$  نسبت به ZnO پس از استقرار پلی‌اکسومتالات روی بستر، کمی به سمت طول موج قرمز تغییر مکان یافته است. شکل ۲ (الف) شکاف باند ZnO،  $\text{Zn-POM@ZnO}$  و  $\text{Mn-POM@ZnO}$  را به ترتیب  $3/27$ ،  $3/20$  و  $3/22$  الکترون ولت نشان می‌دهد. این بدان معنی است که مواد هیبریدی نسبت به ZnO با طول موج‌های بلندتر نور قابل برانگیختگی هستند، بنابراین عملکرد فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد.

که در آن  $C_0$  و C به ترتیب غلظت اولیه و بعد گذشت زمان خاص، از محلول رنگ در طول فرآیند فتوکاتالیستی هستند. برای به دست آوردن حداکثر تخریب رنگ‌ها، بهینه‌سازی پارامترهای مختلفی مانند اثر غلظت فتوکاتالیست، pH، زمان تابش نور و مقدار  $\text{H}_2\text{O}_2$  با استفاده از فتوکاتالیست ناهمگن سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام آزمایش بازیابی، کاتالیست سانتریفیوژ شد، کاملاً با آب دیونیزه شستشو داده و در دمای  $80$  درجه سلسیوس خشک شد و برای چرخه بعدی بازیافت گردید. قابل توجه است که آزمایشات قرار گرفتن در معرض نور خورشید از تاریخ ۱ شهریور ۱۴۰۲ تا ۱ مهر ۱۴۰۲ در دانشگاه یزد (ایران، موقعیت جغرافیایی:  $31^\circ$  درجه  $53'$  دقیقه شمالی،  $54^\circ$  درجه  $22'$  دقیقه شرقی) انجام شد. شدت تابش خورشیدی در این موقعیت جغرافیایی در تابستان بین ساعت ۱۱ تا ۱۲ ظهر حدود  $800$  وات بر متر مربع است. لازم به ذکر است که محلول در نور مستقیم خورشید هم زده نشد. برای تنظیم مقدار pH از محلول  $0/1$  مولار HCl و NaOH استفاده گردید.

### بررسی سنتیک تخریب رنگ

تخریب فتوکاتالیستی رنگ با ترکیبات ناهمگن سنتز شده با استفاده از روش لانگمیر-هینشل‌وود<sup>۱</sup> مورد مطالعه قرار گرفت که با معادله سنتیک درجه اول زیر نشان داده می‌شود:

$$\ln C_0/C = kt \quad (1)$$

در این معادله،  $C_0$  و C به ترتیب غلظت اولیه و نهایی رنگ را نشان می‌دهند. شیب خط مستقیم در نمودار  $\ln(C_0/C)$  در برابر زمان می‌تواند برای تعیین ثابت سرعت یا k استفاده شود.

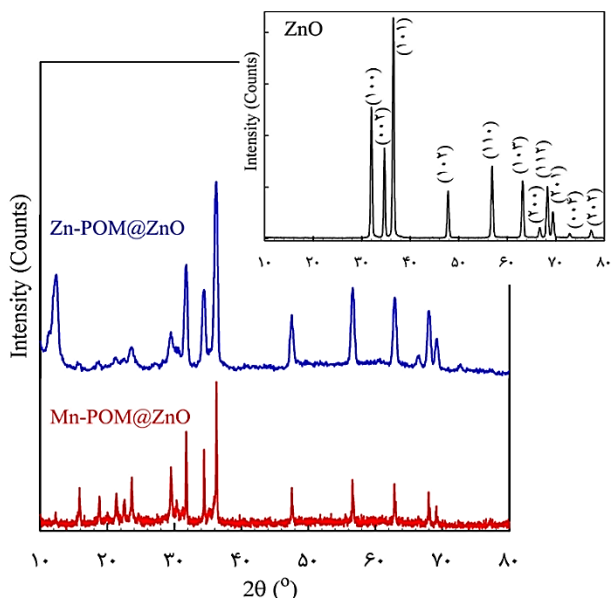
### نتیجه‌ها و بحث

#### شناسایی فتوکاتالیست‌های ناهمگن

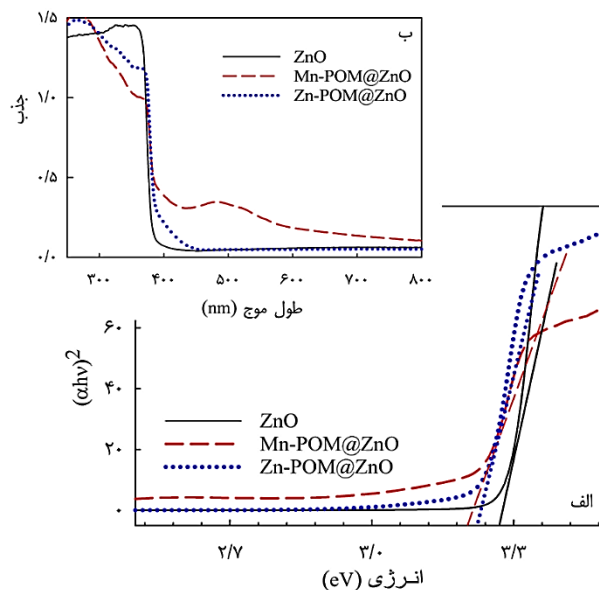
پلی‌اکسومتالات‌های مورد نظر تهیه و بر روی سطح نگه‌دارنده ZnO تثبیت شد. با استفاده از آنالیز ICP مقدار پلی‌اکسومتالات  $\text{Mn-POM}$  /  $\text{Zn-POM}$  تثبیت شده روی سطح ZnO معادل  $13$  میلی‌مول بر گرم تعیین گردید. برای شناسایی این ترکیبات از طیف‌سنجی مادون قرمز، که یک روش استاندارد برای شناسایی پلی‌اکسومتالات است، استفاده شد. چهار ارتعاش اسکلتی متمایز پلی‌اکسومتالات به ترتیب در  $1065$  (P-O)،  $956$  (M=O)،  $886$  (M-O<sub>b</sub>-M) و  $817$  (M-Oc-M) نشان داده شده است (O<sub>b</sub> اشتراک گوشه O<sub>c</sub> اشتراک لبه) [۳۸]. پیک‌های مشاهده شده

(۱) Langmuir-Hinshelwood  
(۳) Diffuse Reflectance UV-Vis

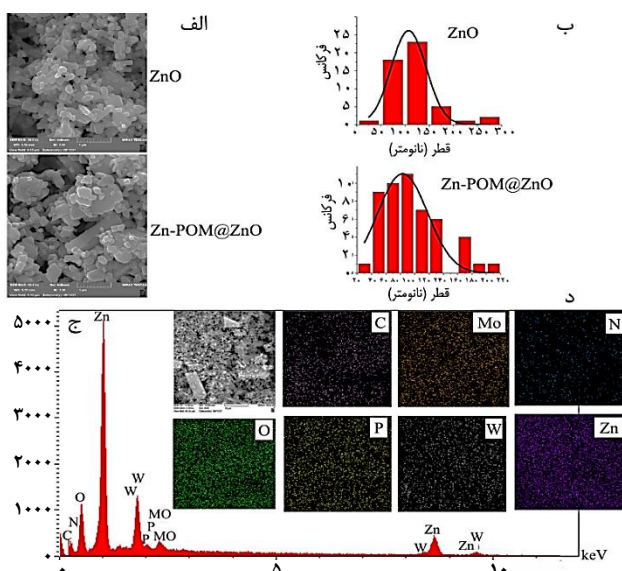
(۲) Tauc  
(۴) Ligand Metal Charge Transfer



شکل ۳ - الگوی پراش پرتو ایکس برای ترکیب‌های ZnO، Mn-POM@ZnO و Zn-POM@ZnO



شکل ۲ - الف) نمودارهای تائوک و ب) طیف UV-Vis حالت جامد Zn-POM@ZnO و Mn-POM@ZnO، ZnO



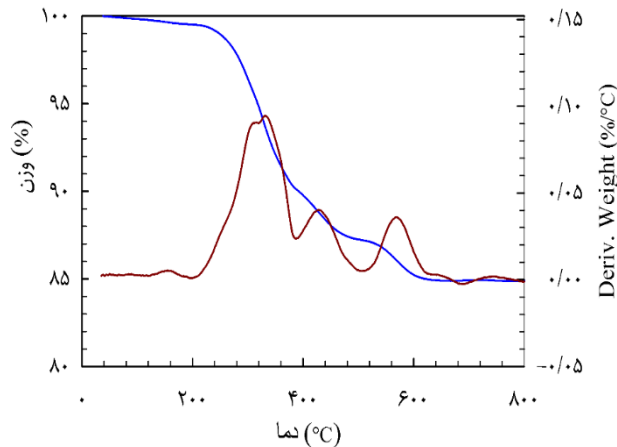
شکل ۴ - الف) تصاویر FE-SEM ترکیبات ZnO، Zn-POM@ZnO، ZnO@PznMoW و ZnO (ب) هیستوگرام اندازه ذرات ZnO@PznMoW و ZnO (ج) آنالیز EDX نمونه‌ی Zn-POM@ZnO، (د) آنالیز توزیع فراوانی عناصر نمونه‌ی Zn-POM@ZnO

بررسی سطح ویژه کاتالیست ناهمگن Zn-POM@ZnO با روش BET از طریق ایزوترم‌های جذب/وا جذب نیتروژن انجام شد که طبق طبقه‌بندی IUPAC از نوع ایزوترم‌های IV بوده و به مواد مزومتخلخل با حفره‌های استوانه‌ای نسبت داده می‌شود [۴۱] (شکل ۵). حلقه پسماند<sup>۱</sup> ایجاد شده بین ایزوترم‌های جذب/وا جذب نیتروژن

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیست‌های ناهمگن Zn-POM@ZnO و Mn-POM@ZnO در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک‌های پراش مشخصه مربوط به صفحات (۰۰۲)، (۰۰۴)، (۰۰۶)، (۰۰۸)، (۰۰۱۰)، (۰۰۱۲)، (۰۰۱۴)، (۰۰۱۶)، (۰۰۱۸)، (۰۰۲۰)، (۰۰۲۲)، (۰۰۲۴)، (۰۰۲۶)، (۰۰۲۸)، (۰۰۳۰)، (۰۰۳۲)، (۰۰۳۴)، (۰۰۳۶)، (۰۰۳۸)، (۰۰۴۰)، (۰۰۴۲)، (۰۰۴۴)، (۰۰۴۶)، (۰۰۴۸)، (۰۰۵۰)، (۰۰۵۲)، (۰۰۵۴)، (۰۰۵۶)، (۰۰۵۸)، (۰۰۶۰)، (۰۰۶۲)، (۰۰۶۴)، (۰۰۶۶)، (۰۰۶۸)، (۰۰۷۰)، (۰۰۷۲)، (۰۰۷۴)، (۰۰۷۶)، (۰۰۷۸)، (۰۰۸۰)، (۰۰۸۲)، (۰۰۸۴)، (۰۰۸۶)، (۰۰۸۸)، (۰۰۹۰)، (۰۰۹۲)، (۰۰۹۴)، (۰۰۹۶)، (۰۰۹۸)، (۰۱۰۰) (JCPDS no. 36-1451) و فاز بلوری ZnO هگزاگونال است [۲۳]. پس از استقرار پلی اکسومتالات‌ها روی بستر ZnO، پیک‌های پراش نسبت به ZnO ضعیف‌تر و پهن‌تر شدند. این تاییدی بر تهیه سیستم کاتالیستی ناهمگن است.

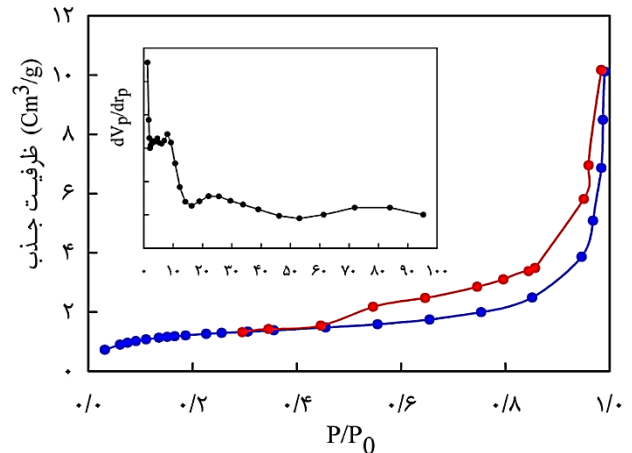
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM نانوموادهای ZnO و Zn-POM@ZnO را به نمایش می‌گذارد. طبق این تصاویر، تغییرات مشهود در ریخت‌شناسی و اندازه ذرات کاتالیست، بارگذاری پلی اکسومتالات Zn-POM روی بستر ZnO را تایید می‌کند. شکل ۴ (ب) مربوط به هیستوگرام توزیع اندازه ذرات کاتالیست ناهمگن است. توزیع حداکثر اندازه ذرات ZnO و Zn-POM@ZnO به ترتیب حدود ۸۰ نانومتر و ۱۱۵ نانومتر است. در آنالیز پراکندگی انرژی اشعه ایکس (EDX) کاتالیست Zn-POM@ZnO که در شکل ۴ (ج) نشان داده شده است، پیک‌های مربوط به درصد نسبی کربن، اکسیژن، روی، تنگستن، مولیبدن و فسفر در ترکیب، تایید استقرار پلی اکسومتالات روی بستر است. همانطور که در شکل ۴ (د) مشاهده می‌گردد، توزیع فراوانی عناصر N، O، Mo، W، Zn، C و P در مناطق انتخاب شده در بافت کاتالیست، توزیع متفاوتی دارند که گواهِ بر اتصال پلی اکسومتالات به ZnO است.

(۱) Hysteresis



شکل ۶- آنالیز تخریب حرارتی (DTG-TG) ترکیب Zn-POM@ZnO

پس از رسیدن به تعادل، تقریباً ۲۳ درصد از MB روی کاتالیست (شرایط تاریکی) جذب شد. سپس،  $H_2O_2$  به محلول اضافه و در معرض نور خورشید قرار گرفت. هر ده دقیقه یکبار، ۳ میلی لیتر از محلول سوسپانسیون جداسازی، صاف و توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis آنالیز شد. برای بررسی بیشتر، چند آزمایش کنترلی تحت شرایط مشابه و تحت تابش ۶۰ دقیقه‌ای نور خورشید انجام گردید. در آزمایش بدون حضور کاتالیست، تجزیه محلول MB تقریباً ناچیز بود. زمانی که آزمایش فتوکاتالیستی بدون پراکسید هیدروژن انجام شد، بعد از گذشت ۶۰ دقیقه MB تنها تا ۴۹ درصد تخریب شد. این نتایج نشان داد که وجود فتوکاتالیست و اکسنده برای طراحی یک سیستم فتوکاتالیستی موثر ضروری است. همچنین پارامترهای مختلفی مانند مقدار کاتالیست، pH اولیه، مقدار  $H_2O_2$  و مدت زمان تخریب رنگ مورد بررسی قرار گرفت. مقدار کاتالیست ناهمگن برای تخریب فتوکاتالیستی ۵۰ میلی لیتر رنگ MB از ۱ تا ۷ میلی گرم تغییر کرد (شکل ۷ الف). افزایش مقدار فتوکاتالیست در حدود ۷ میلی گرم باعث میزان تخریب رنگ بیشتر MB می‌شود، در حالی که سرعت جذب سطحی MB افزایش می‌یابد و تغییر قابل توجهی در فتوکاتالیز MB رخ نمی‌دهد. این مشاهده ممکن است به دلیل کاهش محل‌های فعال ناشی از تجمع ذرات کاتالیست باشد که در نتیجه نفوذ نور را کاهش می‌دهد. بر اساس این نتایج، ۵ میلی گرم به عنوان مقدار بهینه کاتالیست انتخاب شد. همچنین تأثیر pH اولیه بر تجزیه فتوکاتالیستی Zn-POM@ZnO بررسی شد. طبق نتایج به دست آمده در شکل ۷ ب، افزایش pH باعث افزایش تخریب رنگ متیلن بلو می‌شود. تخریب رنگ MB از pH ۷ تا ۹ به طور قابل توجهی تغییر نکرده است و از طرفی دیگر، آلودگی محیطی پساب‌ها به طور معمول دارای pH نزدیک به ۷ است، برای ادامه تخریب MB



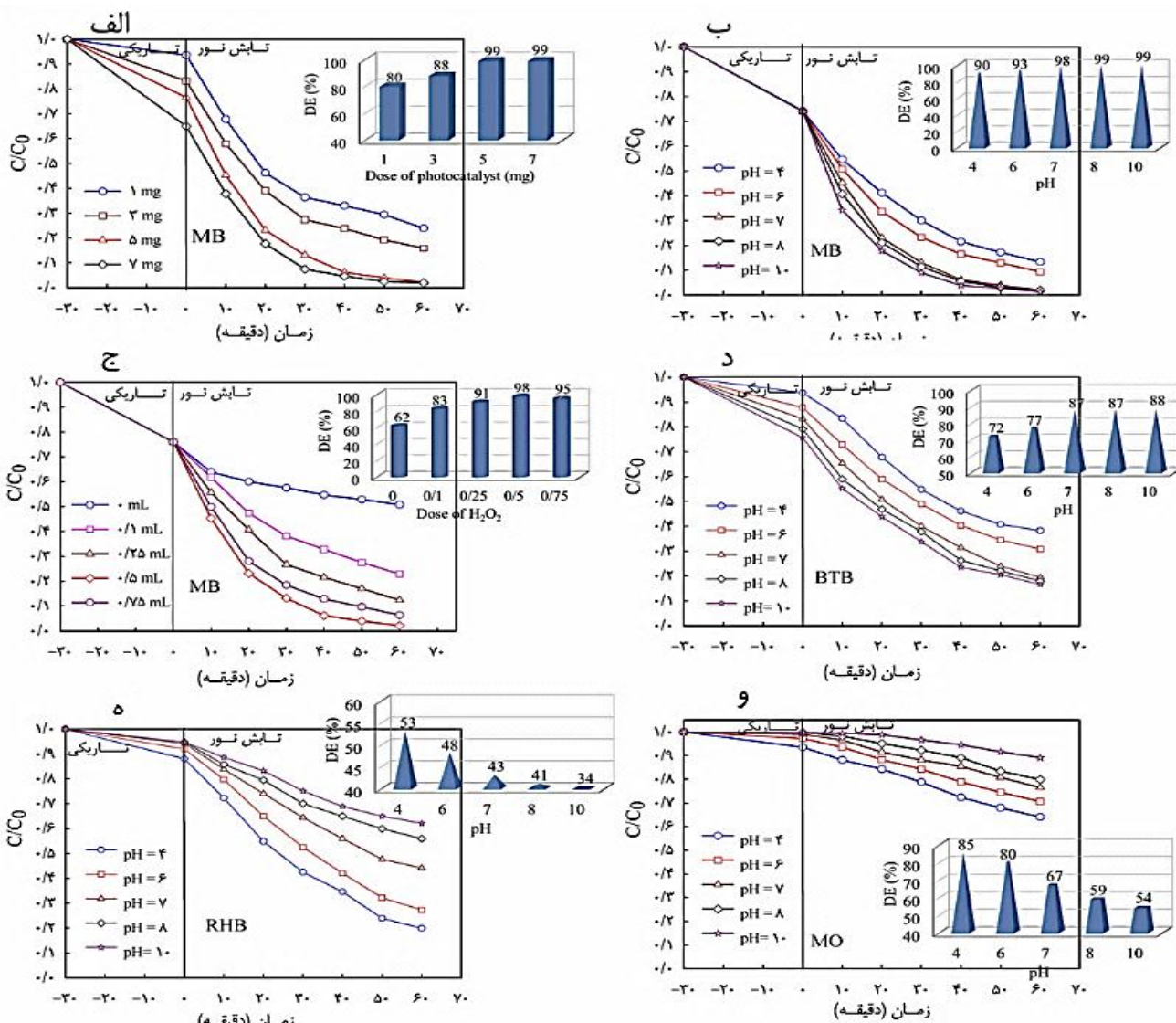
شکل ۵ - همدماهای جذب و دفع نیتروژن نمونه کاتالیست Zn-POM@ZnO، توزیع اندازه روزه‌های کاتالیست (داخل شکل)

( $0.43 \leq P/P_0 \leq 1$ ) نیز نشان‌دهنده وجود مزوحفره‌های استوانه‌ای در نمونه است. سطح ویژه BET کاتالیست Zn-POM@ZnO برابر با  $44/6$  مترمربع بر گرم و قطر متوسط منافذ کاتالیست محاسبه شده توسط BJH برابر با  $13/73$  نانومتر می‌باشد. شکل ۶ نمودارهای آنالیز حرارتی (DTG-TG) ترکیب Zn-POM@ZnO را نشان می‌دهد. درصد کلی کاهش وزن  $11/15$  درصد است که در سه مرحله اتفاق می‌افتد و این نشان می‌دهد که پلی‌اکسومتالات تثبیت شده روی بستر ZnO، پایداری حرارتی بسیار بالایی دارد. کاهش وزن حدود ۲ درصدی در دمای کمتر از ۲۰۰ درجه سلسیوس مربوط به تبخیر آب جذب شده روی سطح کاتالیست است. در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۳۹۰ درجه سلسیوس، تقریباً ۸ درصد کاهش وجود دارد که مربوط به حذف ترکیبات آلی و ناخالصی‌ها از سطح ترکیب و تبدیل  $Zn(OH)_2$  به ZnO است [۴۲]. کاهش وزن نهایی در دمای ۴۰۰-۷۰۰ درجه سلسیوس مربوط به تخریب پلی‌اکسومتالات و تشکیل اکسیدهای فلزی است.

### عملکرد فتوکاتالیستی

در فرآیند کاتالیستی، عملکرد Zn-POM@ZnO در تخریب رنگ‌های (۱۰ ppm) MO، (۱۰ ppm) RhB، (۵۰ ppm) MB و (۵۰ ppm) BTB در محلول آبی با حضور  $H_2O_2$  تحت تابش نور خورشید مورد بررسی قرار گرفت. برای مقایسه، فتوکاتالیست Zn-POM@ZnO نیز تحت شرایط آزمایشگاهی مشابه برای تجزیه MB استفاده شد. در آزمایش کلی، ابتدا یک فتوکاتالیست به محلول رنگ تحت شرایط تاریکی به مدت ۳۰ دقیقه اضافه شد تا تعادلات جذب - واجذب بر روی سطوح کاتالیست انجام شود.

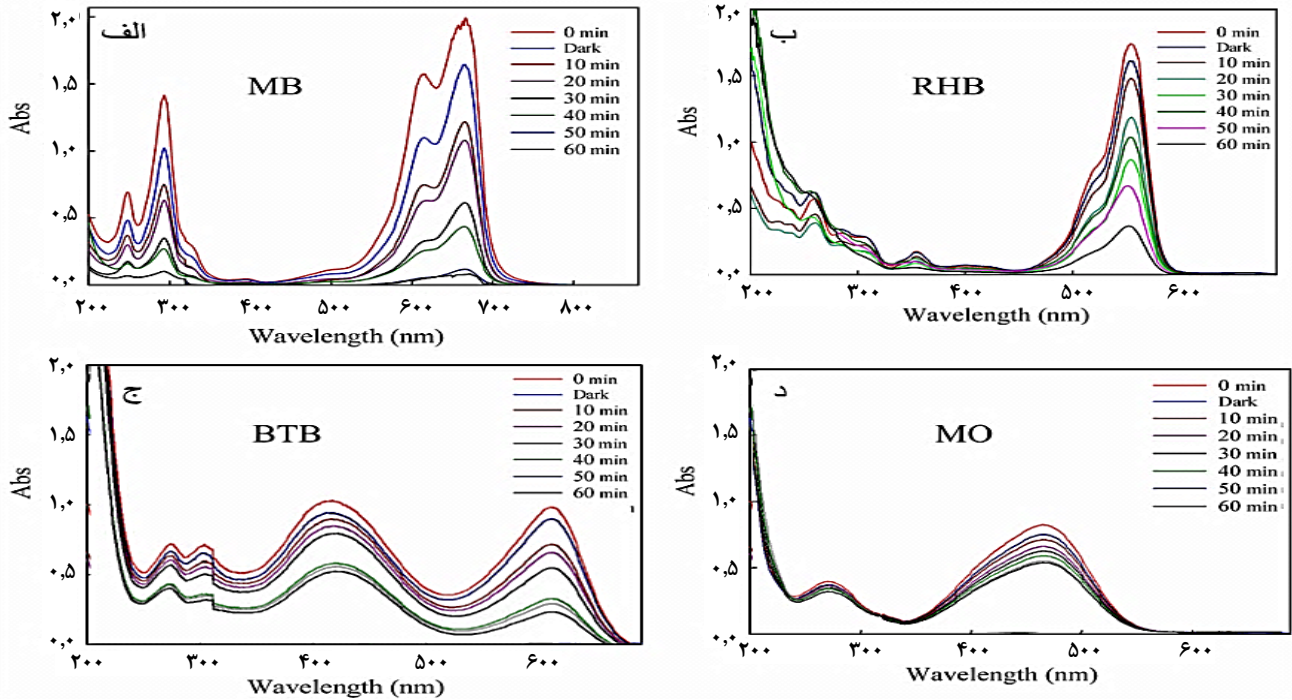
(۱) Barrett-Joyner-Halenda



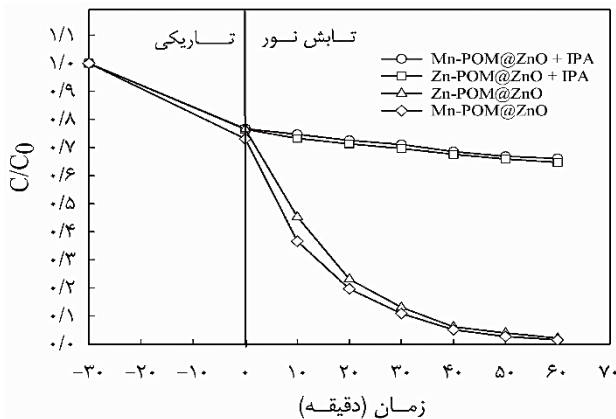
شکل ۷ - نمودار  $C/C_0$  تخریب رنگ متیلن بلو در حضور مقادیر مختلف (الف) کاتالیست Zn-POM@ZnO (میزان  $H_2O_2$ : ۰/۵ mL،  $pH=7$ )، (ب)  $pH$  (مقدار کاتالیست: ۵mg، میزان  $H_2O_2$ : ۰/۵ mL)، (ج)  $H_2O_2$  (مقدار کاتالیست: ۵ mg،  $pH=7$ )، نمودار  $C/C_0$  تخریب در  $pH$ های مختلف رنگ، (د) BTB (ه) RHB، (و) MO (مقدار کاتالیست: ۵mg، میزان  $H_2O_2$ : ۰/۵ mL)

و تحت تاثیر قابل توجهی از  $pH$  قرار می‌گیرد،  $pH$  اولیه برای هر رنگ بهینه‌سازی گردید. واکنش‌های تجزیه در محدوده  $pH$  بین ۴ تا ۱۰ انجام شد زیرا اکسید روی در  $pH$  پایین و بالاتر ناپایدار است. نتایج در شکل ۷ (د - و) نشان داده شده است و  $pH$  بهینه برای رنگ‌های RHB، BTB و MO به ترتیب ۴، ۷ و ۴ انتخاب گردید. تخریب موثرتر دو رنگ آنیونی، متیل اورانژ و رد امین B، در مقادیر  $pH$  پایین‌تر ممکن است به دلیل این باشد که این رنگ‌ها زمانی که در شرایط قلیایی یا خنثی قرار می‌گیرند، دافعه بین ماهیت آنیونی رنگ‌ها و سطح کاتالیست باردار منفی Zn-POM@ZnO افزایش می‌یابد.

در  $pH=7$  Zn-POM@ZnO به عنوان  $pH$  بهینه برای تخریب رنگ MB انتخاب گردید. تاثیر  $H_2O_2$  به عنوان اکسنده بر فتوکاتالیز MB در شکل ۷ ج نشان داده شده است. سرعت تخریب رنگ MB در Zn-POM@ZnO موجود با افزایش غلظت  $H_2O_2$  از ۰/۱ میلی‌لیتر به ۰/۵ میلی‌لیتر به دلیل افزایش محتوای رادیکال‌های هیدروکسیل با افزودن  $H_2O_2$  تسریع شد. با این حال، با افزایش مقدار  $H_2O_2$  از ۰/۵ میلی‌لیتر به ۰/۷۵ میلی‌لیتر، بازده تجزیه MB به دلیل حذف رادیکال‌های هیدروکسیل توسط اضافی کاهش یافت [۴۳-۴۵]. از آنجایی که  $pH$  یکی از مهم‌ترین پارامترهای موثر بر سرعت واکنش است و ماهیت رنگ‌های انتخابی با هم متفاوت بوده



شکل ۸ - تاثیر زمان تابش نور خورشید در حضور کاتالیست Zn-POM@ZnO بر تخریب رنگ: (الف) MB (۵۰ ppm, pH: ۷)، (ب) RHB (۱۰ ppm, pH: ۴)، (ج) BTB (۵۰ ppm, pH: ۷)، (د) MO (۱۰ ppm, pH: ۴)، (مقدار کاتالیست: ۵ mg، میزان  $H_2O_2$ : ۰/۵ mL)

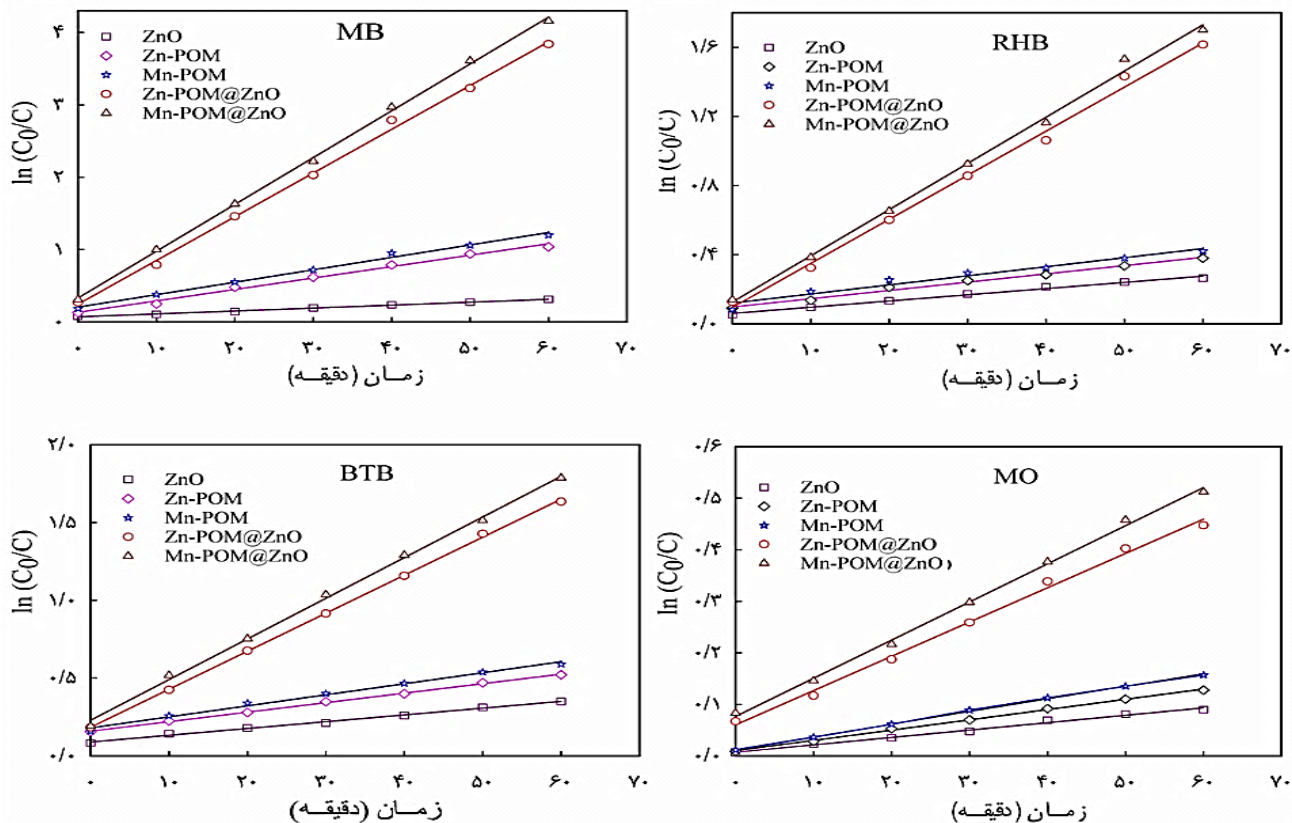


شکل ۹ - تاثیر ایزوپروپیل الکل بر عملکرد فتوکاتالیستی Zn-POM@ZnO و POM@ZnO بر تخریب رنگ (رنگ MB؛ ۵۰ ppm؛ pH=۷، مقدار کاتالیست: ۵ mg، میزان  $H_2O_2$ : ۰/۵ mL، میزان ایزوپروپیل الکل ۰/۵ mL)

(۰/۵ میلی لیتر) به عنوان رابنده رادیکال هیدروکسیل اضافه شد. همچنین یک آزمایش کنترلی برای فتوکاتالیست بدون گونه‌های رابنده فعال، انجام شد (شکل ۹). نتایج نشان داد که سرعت تجزیه MB در حضور ایزوپروپیل الکل کاهش یافته است که نشان می‌دهد نقش مهمی در فرآیند فتوکاتالیست داشته است. تثبیت پلی‌اکسومتالات نوع کگین روی ZnO می‌تواند الکترون را از باند هدایت ZnO به اوربیتال d خالی واحد کگینی منتقل کند

طیف UV-Vis محلول MB قبل و بعد از زمان‌های مختلف تابش نور خورشید در حضور Zn-POM@ZnO در شکل ۸ الف نشان داده شده است. با افزایش زمان تابش، کاهش تدریجی شدت باندهای جذب ماکزیمم در حدود ۶۶۶ نانومتر برای محلول MB مشاهده گردید. ناپدید شدن کامل این پیک پس از تابش به مدت ۶۰ دقیقه، پیش‌بینی می‌کند که محلول MB به طور کامل با فتوکاتالیست ناهمگن تخریب شده است. طیف جذب UV-Vis رنگ‌های RhB، BTB، MO و قبل و بعد از تابش توسط Zn-POM@ZnO در مقابل زمان تابش در شکل ۸ (ب-د) نشان داده شده است. رنگ محلول‌های MO، BTB و RhB تحت تابش نور خورشید از نارنجی، سبز و بنفش به بی‌رنگ تغییر کرد. در عین حال، شدت باند جذب رنگ‌های MO، BTB و RhB در حدود ۵۶۴، ۵۵۵ و ۴۳۱ نانومتر پس از ۶۰ دقیقه کاهش یافت. بازده تخریب فتوکاتالیستی رنگ‌های MO، RhB و BTB به ترتیب ۳۶٪، ۸۰٪ و ۸۱٪ پس از زمان تابش ۶۰ دقیقه تحت نور خورشید بدست آمد. بر اساس نتایج این سیستم کاتالیستی برای سه رنگ (MB، RhB و BTB) بسیار موثر است، اما برای تجزیه رنگ MO تاثیر کمتری دارد.

شرایط بهینه سیستم کاتالیستی برای ۵۰ میلی لیتر رنگ MB ۵۰ میلی گرم بر لیتر با pH اولیه ۷، ۰/۵ میلی لیتر آب اکسیژنه، مقادیر ۵ میلی گرم پلی‌اکسومتالات ناهمگن و مدت تابش دهی ۶۰ دقیقه انتخاب گردید. برای بررسی مکانیسم فتوکاتالیست، ایزوپروپیل الکل



شکل ۱۰- سینتیک تجزیه فتوکاتالیستی MB، BTB، RhB و MO و در حضور Zn-POM، Mn-POM، Zn-POM@ZnO و Mn-POM@ZnO (رنگ MB: ۵ ppm، pH=۷؛ RHB رنگ: ۵ ppm، pH=۷؛ BTB رنگ: ۱۰ ppm، pH=۴؛ MO رنگ: ۵ ppm، pH=۷؛ مقدار کاتالیست: ۵ mg، میزان H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: ۰/۵ mL)

نشان می‌دهد. این نتیجه با گزارش‌های قبلی در مورد فتوکاتالیست تخریب رنگ‌ها با استفاده از سیستم ZnO و پلی اکسومتالات مطابقت دارد [۴۷]. علاوه بر این، با توجه به نتایج حاصل از جدول ۱، نگهدارنده خالص ZnO تأثیر خاصی بر تخریب رنگ برای چهار رنگ مورد نظر ندارد. مقادیر بالاتر ثابت سرعت برای Mn-POM@ZnO و Zn-POM@ZnO نسبت به نمونه همگن آن، پتانسیل بالاتری را برای تخریب فتوکاتالیستی رنگ نشان می‌دهد. طبق نتایج جدول، اثر فتوکاتالیست بر تخریب این چهار رنگ به ترتیب MO>BTB>RhB>MB است، به عبارت دیگر، سیستم کاتالیستی ناهمگن برای تخریب رنگ‌های کاتیونی موثرتر است. کارایی فتوکاتالیست ترکیبات سنتز شده Zn-POM@ZnO و Mn-POM@ZnO با سایر فتوکاتالیست‌های گزارش شده در تحقیقات قبلی برای تجزیه رنگ در سیستم هیبریدی پلی اکسومتالات/روی اکسید تحت شرایط آزمایشگاهی مختلف، همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است، مقایسه شد. ترکیبات ناهمگن تهیه شده در این تحقیق، در تخریب فتوکاتالیستی رنگ عملکرد و پایداری خوبی را نشان دادند.

که باعث مهار نوترکیبی الکترون‌ها و حفره روی سطح کاتالیست می‌شود. سپس، Zn-POM@ZnO کاهش یافته با یون هیدروکسیل و آب و اکسیژن جذب شده واکنش می‌دهد تا مهم‌ترین رادیکال‌های واسطه O<sub>2</sub><sup>-</sup>، OH<sup>•</sup> و OOH<sup>•</sup> را تولید کند. در نهایت، این گونه‌های اکسیژن فعال تولید شده با مولکول‌های رنگ واکنش می‌دهند و باعث تخریب آن‌ها می‌شوند [۴۶-۴۸].

### سینتیک تجزیه فتوکاتالیستی

سینتیک واکنش فتوکاتالیستی تجزیه MB، MO، RhB و BTB در حضور Zn-POM@ZnO و Mn-POM@ZnO مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، سینتیک واکنش اجزاء با استفاده از Zn-POM، و Mn-POM به عنوان فتوکاتالیست برای تجزیه رنگ‌ها بررسی گردید. همانطور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، منحنی‌های ln(C<sub>0</sub>/C) در مقابل زمان تابش به صورت خطی نمایان می‌شوند. این نشان می‌دهد که تخریب این چهار رنگ از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند. داده‌های جدول ۱ پارامترهای سینتیکی تجزیه فتوکاتالیستی MB، RhB، BTB و MO را مطابق با مدل سینتیک لانگمویر-هینشل‌وود را

جدول ۱ - پارامترهای سنتتیک و واکنش‌های تخریب رنگ‌ها الف

کاتالیست					رنگ‌ها	
Mn-POM@ZnO	Zn-POM@ZnO	Mn-POM	Zn-POM	ZnO	$k_{app}$	MB
۰/۰۶۴۶	۰/۰۶۰۴	۰/۰۱۷۲	۰/۰۱۵۸	۰/۰۰۰۴	$R^2$	
۰/۹۹۹۰	۰/۹۹۷۸	۰/۹۹۳۵	۰/۹۹۲۶	۰/۹۹۵۸	$k_{app}$	RHB
۰/۰۲۶۷	۰/۰۲۵۵	۰/۰۰۵۳	۰/۰۰۴۸	۰/۰۰۳۶	$R^2$	
۰/۹۹۶۵	۰/۹۹۵۴	۰/۹۶۴۰	۰/۹۹۰۵	۰/۹۹۱۲	$k_{app}$	BTB
۰/۰۲۶۱	۰/۰۲۴۵	۰/۰۰۶۴	۰/۰۰۵۹	۰/۰۰۴۰	$R^2$	
۰/۹۹۸۱	۰/۹۹۹۵	۰/۹۹۴۴	۰/۹۹۸۹	۰/۹۸۹۹	$k_{app}$	MO
۰/۰۰۸۴	۰/۰۰۷۳	۰/۰۰۲۴	۰/۰۰۲۰	۰/۰۰۱۴	$R^2$	
۰/۹۹۴۲	۰/۹۹۶۱	۰/۹۹۸۸	۰/۹۹۸۲	۰/۹۹۱۹		

الف) شرایط واکنش: ۵۰ میلی لیتر رنگ MB; pH=۷; ۵۰ppm; رنگ RHB; pH=۴; ۱۰ppm; رنگ MO; pH=۴; ۱۰ppm; مقدار کاتالیست: ۵ mg، میزان  $H_2O_2$ : ۰/۵ mL، زمان تابش نور خورشید ۶۰ دقیقه

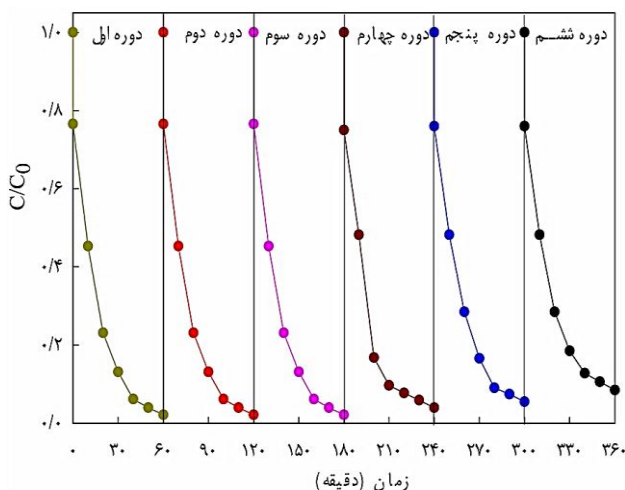
جدول ۲- مقایسه نتایج تقریب رنگ‌ها در سیستم‌های هیبریدی پلی اکسومتالات/ روی اکسید

مرجع	بازده تخریب نوری	زمان (دقیقه)	شرایط واکنش‌ها	رنگ	کاتالیست
[۲۳]	۹۸/۲ ۹۲/۳	۱۸۰	رنگ (۴۰ ppm)، کاتالیست (۰/۵ g/L)، لامپ ال ای دی (۲/۲۰ وات)	MO	$Fe_3O_4@ZnO/PMo^f$ $Fe_3O_4@ZnO/PW^b$
[۲۵]	۹/۸ ۵۹	۳۰	رنگ ( $5 \times 10^{-5}$ mol/L)، کاتالیست ( $5 \times 10^{-4}$ g/L)، لامپ جیوه (گزنون) (۲۰۰ وات)	MB MO	PEO-ZnO-POM $H_4[Si(W_3O_{10})_4]$
[۲۶]	۹۶	۷۰	رنگ (۴۰ ppm و ۲۰ ppm)، کاتالیست (۱۰ mg)، لامپ گزنون (۵۰۰ وات)	MO RhB MB	ZIF-8/ZnO/ $K_6P_2W_{18}O_{62}$
[۳۱]	۹۲/۳ ۷۲/۷	۳۰	رنگ (۵۰ ppm)، کاتالیست (۱۵ mg)، لامپ گزنون (۵۰۰ وات)	RhB	ZnO/ $Ag_4SiW_{12}O_{40}$ ZnO/ $Cs_3PW_{12}O_{40}$
[۳۳]	۴۱۰۰	۱۲۰	رنگ (۲/۵ mg/L)، کاتالیست (۵۰ mg)، لامپ جیوه (۳۰۰ وات)	RhB	ZnO/ $H_4SiW_{12}O_{40}$
[۳۲]	۸۵/۷	۹۰	رنگ (۳۰ mg/L)، کاتالیست (۱۵ mg)، لامپ گزنون (۵۰۰ وات)	RhB	ZnO/ $Cs_4SiW_{12}O_{40}$
همین تحقیق	۹۸ ۸۰ ۸۱ ۳۶	۶۰	رنگ متیلن بلو و برومومتیل بلو (۵۰ppm)، رنگ متیل اورانژ و رد امین بی (۱۰ ppm)، کاتالیست (۵ mg)، نور خورشید	MB RhB BTB MO	Zn-POM@ZnO Mn-POM@ZnO

الف) فسفومولیدیک اسید=PMO

ب) فسفوتنگستیک اسید=PMO

ج) نتایج از تصویر در رفرنس استخراج شده است.



شکل ۱۱- بررسی تخریب رنگ متیلن بلو توسط کاتالیست بازیابی شده Zn-POM@ZnO

### قابلیت بازیابی فتوکاتالیست

قابلیت بازیابی و پایداری یک فتوکاتالیست شاخص‌های مهمی برای تعیین فعالیت کاتالیست هستند. بنابراین، قابلیت بازیابی برای Mn-POM@ZnO و Zn-POM@ZnO از طریق تخریب متوالی MO با  $H_2O_2$  تحت تابش نور خورشید مورد بررسی قرار گرفت. فتوکاتالیست جامد از مخلوط واکنش جدا، سانتریفیوژ، چندین بار با آب دوبار تقطیر شسته و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد. پس از شش بار استفاده، افت قابل توجهی در تخریب رنگ مشاهده نگردید (شکل ۱۱). علاوه بر این، طیف FT-IR نمونه‌های بازیابی شده Zn-POM@ZnO و Mn-POM@ZnO پس از شش دوره استفاده، هیچ تغییر خاصی در طیف مادون قرمز آنها نشان نداد، که تأکید می‌کند عملکرد کاتالیستی فتوکاتالیست‌ها در مقایسه با فتوکاتالیست‌های اولیه به طور قابل توجهی تغییر نکرده است.

## نتیجه گیری

جداسازی آسان تر و جلوگیری از نوترکیبی جفت‌های الکترون-حفره دارد. بنابراین، سیستم‌های  $\text{Zn-POM@ZnO}$  و  $\text{Mn-POM@ZnO}$  به عنوان کاندیدای مناسب برای تخریب رنگ‌های موجود در فاضلاب در نظر گرفته می‌شوند.

دو ترکیب جدید  $\text{Mn-POM@ZnO}$  و  $\text{Zn-POM@ZnO}$  با استفاده از روشی ساده سنتز و با روش‌های مختلف طیف‌سنجی شناسایی شدند. پلی اکسومتالات ناهمگن سنتز شده، خواص فتوکاتالیستی قابل توجهی را برای تجزیه رنگ‌های  $\text{MO}$ ،  $\text{MB}$  و  $\text{RhB}$  و  $\text{BTB}$  در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  تحت تابش نور خورشید نشان دادند. مطالعه سینتیکی نشان داد که تخریب فتوکاتالیستی این چهار رنگ با  $\text{ZnO}$ ،  $\text{Mn-POM}$ ،  $\text{Zn-POM}$  و  $\text{Mn-POM@ZnO}$  با مدل لانگمویر - هینشل‌وود مرتبه اول مطابقت دارد. نتایج نشان می‌دهد که ناهمگن شدن پلی اکسومتالات مزایای شاخصی مانند فعالیت فتوکاتالیستی بالاتر برای تجزیه رنگ در مقایسه با نگه‌دارنده،

## قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه یزد صمیمانه تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۱۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۸/۰۷

## مراجع

- [1] Verma A.K., Dash R.R., Bhunia P.A., [review on Chemical Coagulation/Flocculation Technologies for Removal of Colour from Textile Wastewaters](#), *J. Environ. Manage.* **93**(1): 154-168 (2012).
- [۲] حقیقی پ،، بازیاری ا،، علی جانی س،، [افزایش تخریب آلاینده رنگی رودامین ب در آب با فوتوکاتالیست-جاذب تیتانیا-سیلیکای فلوئوردار شده تحت تابش نور فرابنفش](#)، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۱(۴): ۱۹۷ تا ۲۰۴ (۱۴۰۱)**.
- [3] Rafiee E., Pami N., Zinatizadeh A. A., Eavani S. A., [new Polyoxometalate-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite for Efficient Visible Photodegradation of dye from Wastewater, Liquorice and Yeast Extract: Photoelectrochemical, Electrochemical, and Physical Investigations](#). *J. Photochem. Photobiol., A*. **386**: 112145 (2020).
- [۴] اسماعیل زاده ع.ر،، حشمت پور ف،، عبدی خانی، م.س، [بررسی کارایی نانوکامپوزیت Sr-Ce-ZnO/Hap در تخریب کاتالیستی نوری آلاینده رودامین B در حضور نور مرئی](#)، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۱(۳): ۸۵ تا ۹۶ (۱۴۰۱)**.
- [۵] مهرعلیزاده، محمدرضا؛ عبدالهی، بهمن؛ [تهیه الکتروکاتالیست NiTiO<sub>3</sub> جهت تصفیه پساب حاوی آلاینده رنگ آزو به کمک فرآیند اکسایش آندی](#)، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۲(۴): ۹۱ تا ۱۰۴ (۱۴۰۲)**.
- [۶] فتحی، م،، بازیاری ا،، دهقانی م.ر،، [تأثیر روش سنتز و حضور اکسید فلزها به عنوان بهبود دهنده برای بهبود فعالیت کاتالیستی نوری تیتانیا - سیلیکا در تخریب آلاینده رنگی](#)، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۰(۴): ۱۲۱ تا ۱۲۸ (۱۴۰۰)**.
- [7] Makhado E., Pandey S., Modibane K. D., Kang M., Hato M. J., [Sequestration of Methylene Blue Dye Using Sodium Alginate Poly \(Acrylic Acid\)@ zno Hydrogel Nanocomposite: Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Investigations](#) *Int. J. Biol. Macromol.* **162**: 60-73 (2020).
- [8] Al-Asfar A., Zaheer Z., Aazam E.S., [Eco-Friendly Green Synthesis of Ag@Fe Bimetallic Nanoparticles: Antioxidant, Antimicrobial and Photocatalytic Degradation of Bromothymol Blue](#) *J. Photochem. Photobiol., B*. **185**: 143-152 (2018).

- [9] Boczkaj G., Fernandes A., [Wastewater Treatment by Means of Advanced Oxidation Processes at Basic pH Conditions: A Review](#) *Chem. Eng. J.* **320**: 608-633 (2017).
- [10] Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M., [Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation](#). *Water Res.* **36(4)**: 1034-1042 (2002).
- [11] Rostami-Vartooni A., Moradi-Saadatmand A., Mahdavi M., [Catalytic Reduction of Organic Pollutants Using Biosynthesized Ag/C/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite by Red Water and Caesalpinia Gilliesii Flower Extract](#) *Mater. Chem. Phys.* **219**: 328-339 (2018).
- [12] Rostami-Vartooni A., Rostami L., Bagherzadeh M., [Green Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bentonite-Supported Ag and Pd Nanoparticles and Investigation of Their Catalytic Activities for the Reduction of Azo Dyes](#). *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **30(24)**: 21377-21387 (2019).
- [13] Siadatnasab F., Karami K., Khataee A., [Keggin-Type Polyoxometalates Supported on PANI-Coated CuS: Synthesis, Characterization and Application as the Efficient Adsorbents for Selective Dye Removal](#). *J. Ind. Eng. Chem.* **80**: 205-216 (2019).
- [14] Fazaeli R., Aliyan H., Tangestaninejad S., Parishani Foroushani S., [Photocatalytic Degradation of RhB, MG, MB, Roz.B, 3-BL and CI-50 by PW12-APT@MCF as Nanosized Mesoporous Photocatalyst](#) *J. Iran. Chem. Soc.* **11(6)**: 1687-1701 (2014).
- [15] Mirkhani V., Tangestaninejad S., Moghadam M., Habibi M. H., Rostami-Vartooni A., [Photocatalytic Degradation of Azo Dyes Catalyzed by Ag Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst](#) *J. Iran. Chem. Soc.* **6(3)**: 578-587 (2009).
- [16] Dehghani R., Aber S., Mahdizadeh F., [Polyoxometalates and Their Composites as Photocatalysts for Organic Pollutants Degradation in Aqueous Media—A Review](#) *CLEAN—Soil, Air, Water.* **46(12)**: 1800413 (2018).
- [17] Coronado E., Gómez-García C. J., [Polyoxometalate-Based Molecular Materials](#) *Chem. Rev.* **98(1)**: 273-296 (1998).
- [18] Liu Y., Zuo P., Wang R., Liu Y., Jiao W., [Covalent Immobilization of Dawson Polyoxometalates on Hairy Particles and its Catalytic Properties for the Oxidation Desulfurization of Tetrahydrothiophene](#). *J. Cleaner Prod.* **274**: 122774 (2020).
- [19] Tountas M., Topal Y., Verykios A., Soutati A., Kaltzoglou A., Papadopoulos T. A., Auras F., Seintis K., Fakis M., Palilis L. C., [A Silanol-Functionalized Polyoxometalate with Excellent Electron Transfer Mediating Behavior to ZnO and TiO<sub>2</sub> Cathode Interlayers for Highly Efficient and Extremely Stable Polymer Solar Cells](#) *J. Mater. Chem. C.* **6(6)**: 1459-1469 (2018).
- [20] Sun W. T., Si Y. H., Jing H. T., Dong Z. J., Wang C. X., Zhang Y. P., Zhao L. C., Feng W., Yan Y., [Visible-Light Photochromism of Phosphomolybdic Acid/ZnO Composite](#) *Chem. Res. Chin. Univ.* **34(3)**: 464-469 (2018).
- [21] Ashrafi A., Jagadish C., [Review of Zincblende ZnO: Stability of Metastable ZnO Phases](#) *J. Appl. Phys.* **102(7)**: 4 (2007).

- [22] Mousavi S. M., Mahjoub A. R., Abazari R., [Facile Green Fabrication of Nanostructural Ni-Doped ZnO Hollow Sphere as an Advanced Photocatalytic Material for Dye Degradation](#) *J. Mol. Liq.* **242**: 512-519 (2017).
- [23] Ammar S. H., Abdalnabi W. A., kader H. D. A., [Synthesis, Characterization and Environmental Remediation Applications of Polyoxometalates-Based Magnetic Zinc Oxide Nanocomposites \(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO/PMOs\)](#) *Environ. Nanotechnol., Monit. Manage.* **13**: 100289 (2020).
- [24] Ong C. B., Ng L. Y., Mohammad A. W., [A Review of ZnO Nanoparticles as Solar Photocatalysts: SYNTHESIS, Mechanisms and Applications](#) *Renewable Sustainable Energy Rev.* **81**: 536-551 (2018).
- [25] Bernhardt S., Düring J., Haschke S., Barr M. K. S., Stiegler L., Schühle P., Bachmann J., Hirsch A., Gröhn F., [Tunable Photocatalytic Activity of PEO-Stabilized ZnO–Polyoxometalate Nanostructures in Aqueous Solution](#) *Adv. Mater. Interfaces.* **8(14)**: 2002130 (2021).
- [26] Hong B., Liu L., Wang S. M., Han Z. B., [Facile Synthesis of ZIF-8/ZnO/Polyoxometalate Ternary Composite Materials for Efficient and Rapid Removal of Cationic Organic Dye](#) *J. Cluster Sci.* **27(2)**: 563-571 (2016).
- [27] Zabat N., [Nickel-Substituted Polyoxometalate Nanomaterial as a Green and Recyclable Catalyst for Dye Decolorization](#) *Arabian J. Sci. Eng.* **44(1)**: 227-236 (2019).
- [28] Tabatabaee M., Hashemian S., Roozbeh M., Roozbeh M., Mirjalili M., [Lacunary Keggin-type Heteropolyanion, Alpha- PMo<sub>2</sub>W<sub>9</sub>O<sub>39</sub> \(7-\), as an Efficient Homogenous Catalyst for Oxidation of Aromatic Amines](#) *Res. Chem. Intermed.* **41(1)**: 231-234 (2015).
- [29] Liu S., Liu Y., Jiang S., Liu S., He D., Li N., Miao J., Ye J., [Stable Visible-Light Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant by Silver Salt of Ti-Substituted Keggin-Type Polyoxotungstate](#) *J. Environ. Chem. Eng.* **4(1)**: 908-914 (2016).
- [30] Lan J., Wang Y., Huang B., Xiao Z., Wu P., [Application of Polyoxometalates in Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants](#) *Nanoscale Adv.* **3(16)**: 4646-4658 (2021).
- [31] Guo R., Bai L., Dong G., Chai D., Lang, K., Mou Z., Zhao M., [Construction of ZnO/Keggin Polyoxometalate Nano-Heterojunction Catalyst for Efficient Removal of Rhodamine B in Aqueous Solution](#) *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **32(5)**: 1599-1615 (2022).
- [32] Bai L., Pan X., Guo R., Linghu X., Shu Y., Wu Y., Zhao M., Zhang J., Shan D.; Chen, Z., Wang B., [Sunlight-Driven Photocatalytic Degradation of Organic Dyes in Wastewater by Chemically Fabricated ZnO/Cs<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> Nanoheterojunction](#). *Appl. Surf. Sci.* **599**: 153912 (2022).
- [33] Li Q. Y., Chen W. L., Ju M. G., Liu L., Wang E. B., [ZnO-Based Hollow Microspheres with Mesoporous Shells: Polyoxometalate-Assisted Fabrication, Growth Mechanism and Photocatalytic Properties](#) *J. Solid State Chem.* **184(6)**: 1373-1380 (2011).
- [34] Murmu G., Samajdar S., Ghosh S., Shakeela K., Saha S., [Tungsten-Based Lindqvist and Keggin Type Polyoxometalates as Efficient Photocatalysts for Degradation of Toxic Chemical Dyes](#) *Chemosphere.* **346**: 140576- 140588 (2024).

- [35] Yu H., Zhao M., Xue C., Huang J., Zhao N., Kong L., [All-Solid-State Z-Scheme Nanojunction  \$PW\_{12}/Ag/ZnO\$  Photocatalyst: Effective Carriers Transfer Promotion and Enhanced Visible Light Driven](#) *J. Mol. Struct.* **1300**: 137272-137285 (2024).
- [36] Wang Z., Tang Y., Ai L., Liu M., Wang Y., [Polymer-Based Immobilized  \$FePMo\_{12}O\_{40}@PVP\$  Composite Materials for Photocatalytic RhB Degradation](#) *Inorganics.* **12(6)**: 144-156 (2024).
- [37] Yadollahi B., [Catalytic Conversion of Sulfides to Sulfoxides by the  \$PZnMo\_2W\_9O\_{39}\(5^-\)\$  Polyoxometalate](#). *Chem. Lett.* **32(11)**: 1066-1067 (2003).
- [38] Hajian R., Tangestaninejad S., Moghadam M., Mirkhani V., Khosropour A. R., [\[ \$PZnMo\_2W\_9O\_{39}\$ \] \$^{5-}\$  Immobilized on Ionic Liquid-Modified Silica as a Heterogeneous Catalyst for Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide](#) *C. R. Chim.* **15(11-12)**: 975-979 (2012).
- [39] Soultati A., Verykios A., Speliotis T., Fakis M., Sakellis I., Jaouani H., Davazoglou D., Argitis P., Vasilopoulou M., [Organic Solar Cells of Enhanced Efficiency and Stability Using Zinc Oxide: Zinc Tungstate Nanocomposite as Electron Extraction Layer](#) *Org. Electron.* **71**: 227-237 (2019).
- [40] Singh D., Pandey D., Yadav R., Singh D. A., [study of Nanosized Zinc Oxide and Its Nanofluid](#) *Pramana.* **78(5)**: 759-766 (2012).
- [41] Li Q., Wang E., Li S., Wang C., Tian C., Sun G., Gu J., Xu R., [Template-Free Polyoxometalate-Assisted Synthesis for ZnO Hollow Spheres](#). *J. Solid State Chem.* **182(5)**: 1149-1155 (2009).
- [42] Raza W., Faisal S. M., Owais M., Bahnemann D., Muneer M., [Facile Fabrication of Highly Efficient Modified ZnO Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic, Antibacterial and Anticancer Activity](#) *RSC Adv.* **6(82)**: 78335-78350 (2016).
- [43] Saha T. K., Karmaker S., Debnath S., Biswas M. I. A., [Solar Light Induced Glass-Supported Zinc Oxide Catalyzed Degradation of Allura Red AC in Aqueous Solution](#) *Russ. J. Phys. Chem. A.* **94(13)**: 2723-2732 (2020).
- [44] Taghavi M., Tabatabaee M., Ehrampoush M. H., Ghaneian M. T., Afsharnia M., Alami A., Mardaneh J., [Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of  \$TiO\_2/ZnO\$ -Supported Phosphomolybdic Acid Nanocomposites](#). *J. Mol. Liq.* **249**: 546-553 (2018).
- [45] Wu X., Luo B., Chen M., Chen F., [Tunable Surface Charge of Fe, Mn Substituted Polyoxometalates/Hydroxalates for Efficient Removal of Multiple Dyes](#) *Appl. Surf. Sci.* **509**: 145344 (2020).
- [46] Sheng F., Zhu X., Wang W., Wang P., Zhang R., [Preparation and Characterization of  \$K\_6ZrW\_{11}O\_{39}Sn-TiO\_2\$  Composite Catalyst for Solar Photocatalytic Degradation of Aqueous Dye Solutions](#). *J. Chin. Chem. Soc.* **64(9)**: 1111-1119 (2017).
- [47] Taghavi M., Ehrampoush M. H., Ghaneian M. T., Tabatabaee M., Fakhri Y., [Application of a Keggin-Type Heteropoly Acid on Supporting Nanoparticles in Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Solutions](#) *J. Cleaner Prod.* **197**: 1447-1453 (2018).
- [48] Wu J., Wu D., Peng W., Ji Y., Tong H., [Research Progress of Polyoxometalates Photocatalyst for Degradation of Organic Wastewater](#) *Appl. Chem. Eng.* **5(1)**: 92-106 (2022).