

سنتز سبز نانوساختار $Dy_2Ce_2O_7$ با کمک عصاره‌ی برگ زیتون و بررسی عملکرد

فوتوکاتالیزوری آن در تخریب رنگ‌های آزو در محیط آبی

سحر زینت لو عجب شیر*

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه بناب، بناب، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۲/۰۲

تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۲/۰۷

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۸/۲۴

چکیده

برای اولین بار، سنتز سبز نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ با کمک عصاره‌ی برگ زیتون انجام گرفت. نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ تهیه شده با استفاده از روش‌هایی نظیر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف سنج فرابنفش - مرئی جامد (DRS)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) شناسایی شد. نتایج حاصل از پژوهش حاضر نشان داد که نانوذرات $Dy_2Ce_2O_7$ با ساختار فلوریت خالص را می‌توان با استفاده از عصاره‌ی برگ زیتون، از طریق یک روش آسان و سبز تهیه کرد. برای اولین بار، نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ (تهیه شده با عصاره‌ی برگ زیتون) به عنوان فوتوکاتالیزور مؤثری در تخریب رنگ متیل بنفش در محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. مقدار تخریب آلاینده‌ی متیل بنفش با کمک نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ تهیه شده در مدت ۳۰ دقیقه ۹۸/۵٪ بدست آمد. بررسی‌ها نشان داد که این فوتوکاتالیزور با پایداری عالی، در شرایط مشابه، بطور پی در پی قادر به تخریب متیل بنفش در محلول آبی می‌باشد.

کلمات کلیدی: $Dy_2Ce_2O_7$ ، سنتز سبز، نانوساختار، فوتوکاتالیزور

۱- مقدمه

تهیه و بررسی نانوساختارهای اکسیدی به علت خواص منحصر بفرد و جالب آنها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این میان، نانوساختارهای اکسیدی بر پایه‌ی عناصر نادر خاکی به دلیل کاربرد گسترده‌ی آنها در زمینه‌های مختلف بسیار حائز اهمیت می‌باشند. در مقایسه با دیگر نانوساختارهای اکسیدی لانتانیدها، تهیه و بررسی عملکرد نانوساختارها بر پایه‌ی CeO_2 به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. نانوساختارهای بر پایه‌ی CeO_2 کاربردهای مهمی دارند از جمله در اکسیدهای جامد سلول‌های سوختی به عنوان الکترود، کاتالیزورها، در پنجره‌ی الکتروکرومیک هوشمند جهت انتقال یونی برگشت پذیر، حسگرهای گازی، برچسب‌های بیولوژیکی و غیره [۱-۸].

تحقیقات نشان داده است که نوع روشی که برای تهیه‌ی یک نوع ساختار یا ترکیب انتخاب می‌شود، بر روی توزیع اندازه‌ی ذرات و شکل محصول نهایی می‌تواند تأثیر قابل توجه و مهمی داشته باشد که این نیز به نوبه‌ی خود بر روی خواص و عملکرد

آن ساختار یا ترکیب اثر گذار خواهد بود [۹-۱۳]. تاکنون، روش‌های مختلفی برای تهیه‌ی $Dy_2Ce_2O_7$ استفاده شده است مانند: سل-ژل، واکنش در حالت جامد، هم‌رسوبی، پچینی و غیره [۱۴-۱۹]. بررسی‌ها نشان داده است که استفاده از روش‌های مبتنی بر شیمی سبز که ساده، ارزان و سازگار با محیط زیست می‌باشند، به منظور تهیه‌ی نانوساختارها در مقیاس بزرگ می‌تواند بکار برده شوند. این روش‌ها به عنوان جایگزین مناسب و مؤثر روش‌های رایج که اغلب پرهزینه‌تر هستند، جهت تهیه‌ی ترکیبات مختلف معرفی شده‌اند [۲۰، ۲۱]. بر اساس تحقیقات ما، تاکنون با استفاده از عصاره‌ی برگ زیتون، نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ تهیه نشده‌اند.

روزانه ترکیبات آلی زیادی به عنوان آلاینده از طریق بسیاری از صنایع تولید شده و به صورت پساب در محیط زیست تخلیه می‌گردد. تحقیقات نشان داده است که فاضلاب‌های حاوی رنگهایی با ساختار آزو می‌توانند برای محیط زیست بسیار سمی و خطرناک باشند. لذا حذف این نوع ترکیبات آلاینده، بسیار حائز اهمیت می‌باشد. فرآیندهای فوتوکاتالیزوری به عنوان روش مؤثری برای حذف آلاینده‌های آلی از فاضلاب‌ها گزارش شده‌است. علی‌رغم معرفی و بررسی انواع متفاوتی از فوتوکاتالیزورها جهت حذف ترکیبات آلاینده از محیط زیست [۲۲-۲۷]، هنوز نیاز مبرم و اساسی به معرفی و تهیه‌ی فوتوکاتالیزور بسیار مؤثر برای این امر از طریق یک روش ساده، ارزان و سازگار با محیط زیست، وجود دارد.

در این پژوهش، سنتز سبز و آسان نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ در حضور عصاره‌ی برگ زیتون، برای اولین بار، گزارش می‌شود. برای اولین بار، نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ (تهیه شده با عصاره‌ی برگ زیتون) به عنوان فوتوکاتالیزور مؤثری در تخریب رنگ متیل بنفش در محلول آبی استفاده می‌شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- تهیه‌ی عصاره‌ی برگ زیتون

برگ‌های زیتون از منطقه‌ی رودبار ایران جمع‌آوری شد. برگ‌های زیتون جمع‌آوری شده، ابتدا با آب شهر و بعد با آب مقطر شستشو داده شده و بعد از خرد کردن به آب ۷۰ درجه سانتی‌گراد اضافه شد. بعد از نیم ساعت حرارت دهی، مخلوط حاصل صاف شده، و محلول زیرصافی (عصاره برگ زیتون) برای تهیه‌ی نانوساختارها مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- تهیه‌ی نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$

نمک سریم آمونیوم نیترات و نمک دیسپروسیوم نیترات از شرکت مرک (Merck) تهیه شده و بدون خالص سازی بیشتر استفاده شدند. در این پژوهش، نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ در حضور عصاره‌ی برگ زیتون، از طریق روش سبز و آسان تهیه شدند. برای این منظور، ۲ میلی لیتر از عصاره‌ی زیتون به محلولی حاوی ۱ میلی مول از نمک سریم آمونیوم نیترات و ۱ میلی مول از نمک دیسپروسیوم نیترات اضافه شده و مخلوط حاصل به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد همزده شد.

سپس، با حرارت دادن مخلوط حاصل در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد، پودر بدست آمد. پودر حاصل در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه شد.

۳-۲- بررسی عملکرد فوتوکاتالیزوری نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$

تخریب آلاینده‌ی متیل بنفش در حضور نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ به عنوان فوتوکاتالیزور، تحت تابش نور فرابنفش انجام شد. به ۵۰ میلی لیتر از محلول آبی حاوی ۱/۴ میلی‌گرم آلاینده‌ی متیل بنفش، ۵۲ میلی گرم از نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ اضافه شد و سوسپانسیون حاصل قبل از اینکه تحت تابش با یک لامپ ۱۵۰ وات بخار جیوه قرار گیرد، برای رسیدن به تعادل جذب و واجذب بین آلاینده‌ی هدف و فوتوکاتالیزور، طی ۲۰ دقیقه (در تاریکی) بهم زده شد. در ادامه، سوسپانسیون فوق طی ۳۰ دقیقه تحت تابش نور فرا بنفش قرار گرفت. بعد از نمونه برداری در فواصل زمانی مختلف، سریعاً نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ با استفاده از سانتریفوژ جدا شدند. میزان تخریب فوتوکاتالستی و تغییر جذب محلول آلاینده‌ی متیل بنفش با استفاده از دستگاه طیف سنج مرئی-فرابنفش بررسی شد. همچنین، جهت بررسی پایداری نوری آلاینده‌ی متیل بنفش، آزمایش شاهد و در شرایط مشابه، محلول آلاینده بدون حضور نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ تحت تابش نور فرابنفش قرار گرفت.

۴-۲- دستگاه‌های استفاده شده

الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ تهیه شده توسط دستگاه پراش پرتو X مدل X'PertPro متعلق به شرکت Philips با استفاده از پرتونگاری $Cu K\alpha$ فیلتر شده با Ni، ثبت شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه‌ی $Dy_2Ce_2O_7$ تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی مدل MIRA3 FEG-SEM متعلق به شرکت Tescan گرفته شد. طیف بازتاب پخشی ماورا بنفش مرئی مربوط به نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ تهیه شده با استفاده از طیف‌نگار ماوراءبنفش - مرئی مدل Ava Spec-TEC 2048 ثبت شد. دستگاه GC-2550TG متعلق به شرکت طیف-گستر فراز ایران برای تمام تست‌های شیمیایی استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل JEM-2100-TEM ثبت شد.

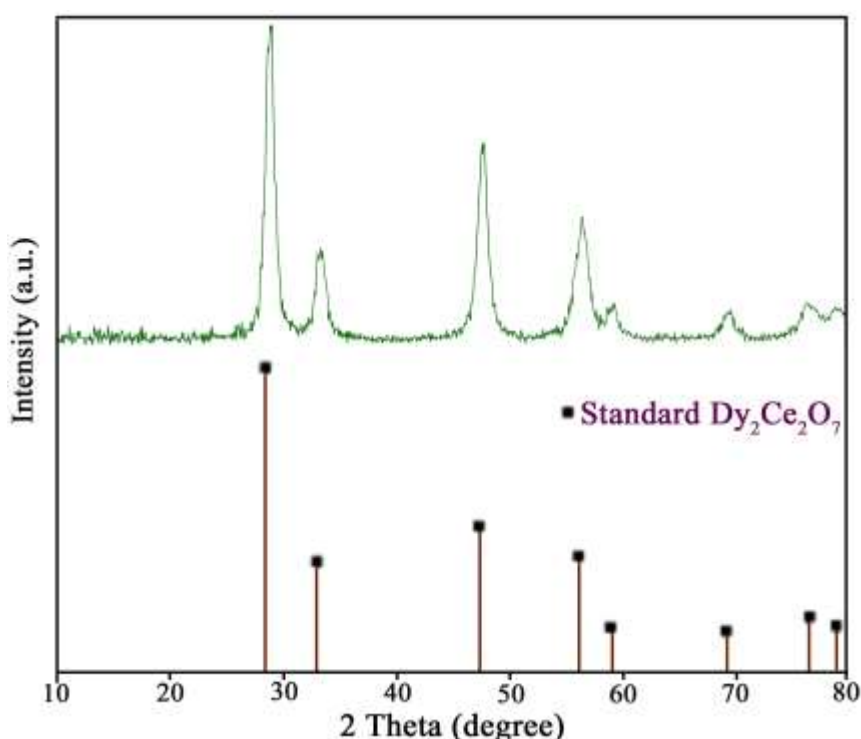
۳- نتایج و بحث

در این پژوهش، سنتز سبز نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ با کمک عصاره‌ی برگ زیتون انجام گرفت. آنالیز XRD که به عنوان روش بسیار مناسب برای تعیین ساختار کریستالی مواد گزارش شده است جهت بررسی نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ تهیه شده با عصاره‌ی برگ زیتون، استفاده گردید. تمام پیک‌های شکل (۱) به خوبی با پیک‌های ساختار فلوریت استاندارد $Dy_2Ce_2O_7$ خالص مطابقت دارد [۲۸]. هیچ ناخالصی در الگوی نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ تهیه شده، مشاهده نمی‌شود.

وجود الگوی پراش شدید و قله‌های تیز برای نانو ساختار سنتز شده، بیانگر درجه‌ی بالای بلورینگی آن می‌باشد. برای محاسبه‌ی متوسط اندازه‌ی ذرات بلوری با استفاده از داده‌های بدست آمده از آنالیز XRD، از معادله شرر (معادله ۱) استفاده شد [۲۹، ۳۰]. این معادله عبارت است از:

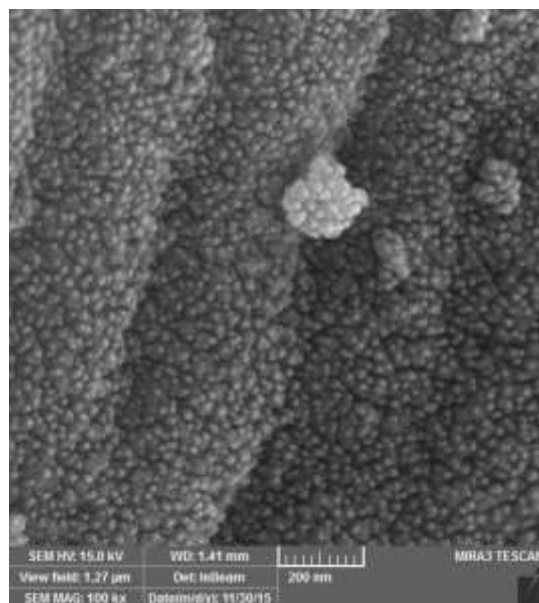
$$D_c = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

که در آن D_c متوسط اندازه‌ی ذرات بلوری بر حسب نانومتر، λ طول موج اشعه ایکس استفاده شده جهت انجام این آنالیز، θ زاویه پراش و β پهنای پیک در نصف ارتفاع پیک با بیشترین شدت می‌باشد. متوسط اندازه‌ی ذرات بلوری نانو ساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ تهیه شده با عصاره‌ی برگ زیتون، ۲۴ نانومتر تعیین گردید.



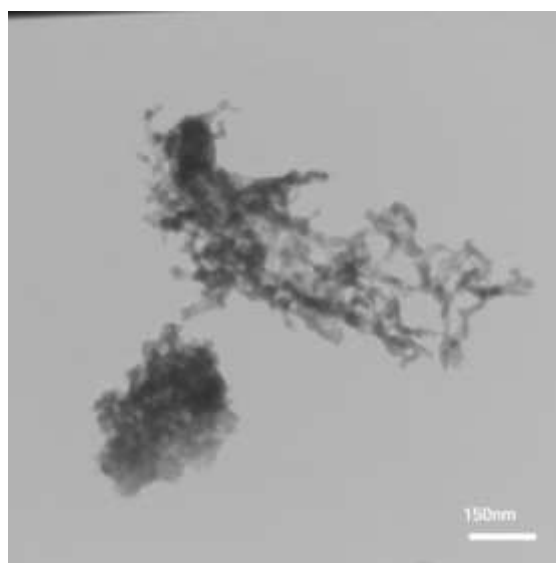
شکل ۱- الگوی XRD مربوط به نانو ساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$

شکل (۲) تصویر FESEM نانو ساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ تهیه شده با عصاره‌ی برگ زیتون را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این تصویر به وضوح دیده می‌شود، نمونه‌ی تهیه شده شامل نانوذرات کروی مانند با یکنواختی خوب در اندازه ذرات، می‌باشد. پلی فنول موجود در عصاره‌ی برگ زیتون با ازدحام فضایی بالا می‌تواند هم به عنوان سوخت جدید و هم به عنوان عامل پوشاننده عمل بکند و مانع از تجمع نانو ذرات بشود و در نتیجه منجر به تشکیل نانوذرات $Dy_2Ce_2O_7$ کروی مانند با یکنواختی خوب در اندازه ذرات بشود [۳۱، ۳۲].



شکل ۲- تصویر FESEM مربوط به نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$

همچنین اندازه و مورفولوژی نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ تهیه شده با کمک عصاره‌ی برگ زیتون توسط تکنیک TEM مورد بررسی قرار گرفت. تصویر TEM در شکل (۳) وجود نانوذرات کروی مانند با اندازه بین ۱۵-۳۵ نانومتر را نشان می‌دهد.

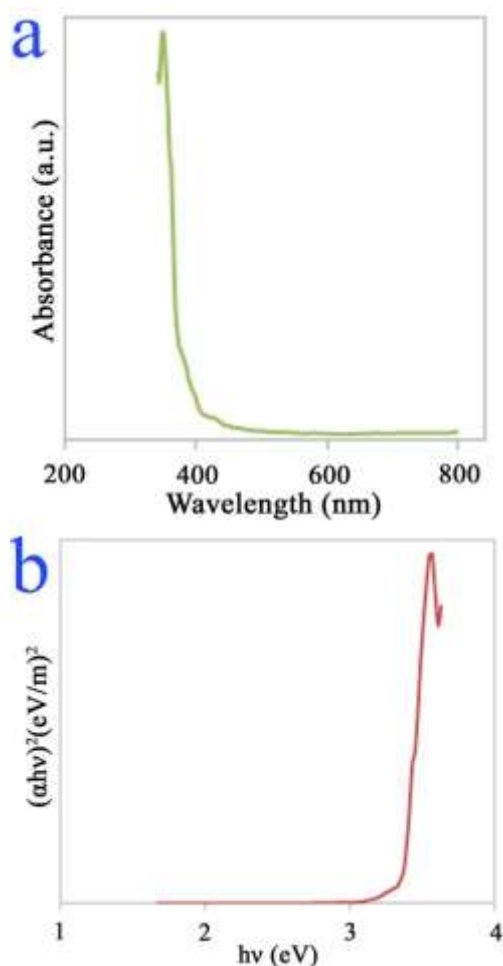


شکل ۳- تصویر TEM مربوط به نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$

تحقیقات نشان داده است که به‌طور کلی ویژگی‌های فوتوکاتالیستی مواد در مقیاس نانومتری می‌تواند به پارامتر مؤثر، شکاف نوار (E_g) بستگی داشته باشد. بر اساس فرمول تاج این پارامتر مؤثر از نتایج $UV-Vis$ تعیین گردید [۳۳-۳۵]. طیف بازتاب پخشی $UV-Vis$ نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ تهیه شده با کمک عصاره‌ی برگ زیتون در دمای اتاق اندازه‌گیری شد شکل (۴). پیک جذبی در ۳۴۸ nm مشاهده شد. با استفاده از رابطه‌ی (۲) شکاف نوار از برون‌یابی منحنی $(ah\nu)^2$ برحسب $(h\nu)$ به دست آمد شکل (۴).

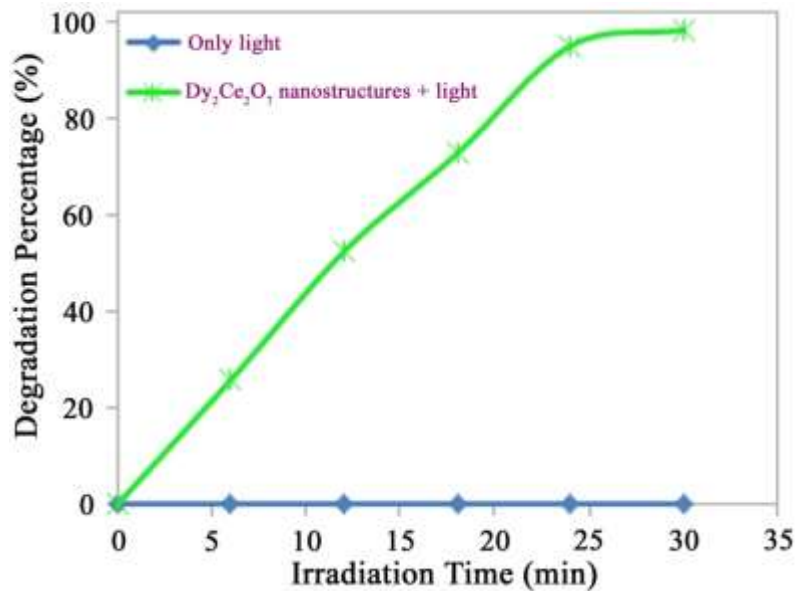
$$(ahv)^n = B(hv - E_g) \quad (2)$$

در این رابطه α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی فوتون، E_g انرژی شکاف، B ثابت رابطه و n وابسته به انتقالات الکترونی می‌باشد که در مورد مواد نیمه‌هادی با شکاف نوار مستقیم مقداری برابر ۰/۵ و برای مواد نیمه‌هادی با شکاف نوار غیرمستقیم مقداری برابر ۲ دارد، در مورد مواد نیمه‌هادی با شکاف نوار غیرمجاز و مستقیم مقداری برابر ۱/۵ و برای مواد نیمه‌هادی با شکاف نوار غیر-مجاز و غیرمستقیم مقداری برابر ۳ دارد [۳۳, ۳۴]. شکاف نوار محاسبه شده برای $Dy_2Ce_2O_7$ تهیه‌شده با کمک عصاره‌ی برگ زیتون با استفاده از داده‌های جذب و رابطه (۱)، ۳/۳۴ الکترون‌ولت به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ تهیه شده با کمک عصاره‌ی برگ زیتون می‌توانند به آسانی با تابش نور فرا بنفش در فرآیند فوتوکاتالیستی فعال شوند.



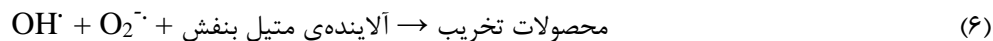
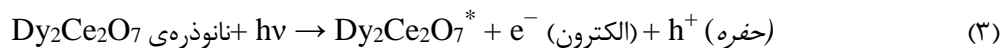
شکل ۴- (a) طیف بازتاب پخشی UV-Vis و (b) نمودار $(ahv)^2$ برحسب (hv) نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ تهیه شده با کمک عصاره‌ی برگ زیتون
تخریب آلاینده‌ی متیل بنفش در حضور نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ به عنوان فوتوکاتالیزور، تحت تابش نور فرابنفش انجام شد. همانطور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، بعد از زمان ۳۰ دقیقه بدون حضور نور UV هیچ تخریب رنگی مشاهده نشد

که این نشانگر ناچیز بودن سهم خود تخریبی نمونه بوده است. همان طور که مشاهده می شود پس از ۳۰ دقیقه تابش نور فرابنفش، درصد تخریب آلاینده‌ی متیل بنفش حدود ۹۸/۵٪ محاسبه گردید. می توان گفت نانوذرات کروی مانند $Dy_2Ce_2O_7$ با اندازه‌ی کوچک به دلیل نسبت سطح به حجم مناسب و جدایی الکترون-حفره‌ی مطلوب، برهمکنش مؤثری با مولکول‌های آلاینده‌ی متیل بنفش داشته و در نتیجه توانستند فعالیت فوتوکاتالیستی عالی از خود نشان دهند [۳۶].



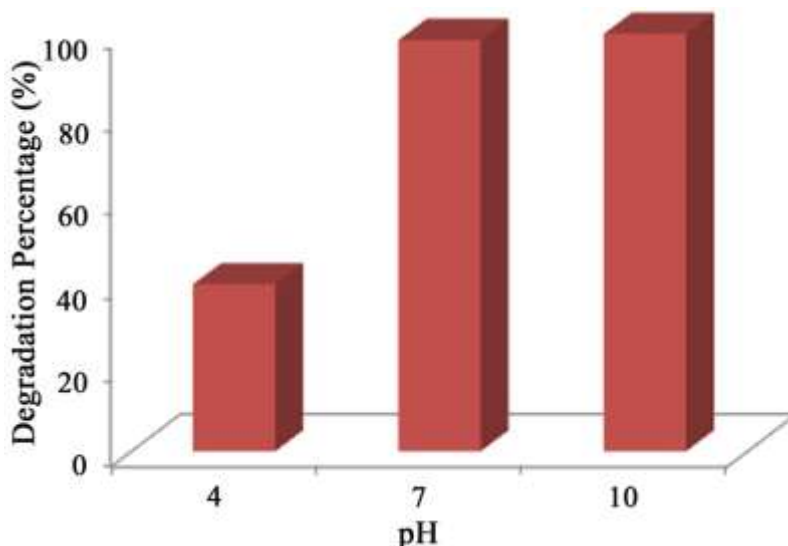
شکل ۵- نمودار تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ی متیل بنفش با کمک نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ تهیه شده از عصاره‌ی برگ زیتون

مکانیسم تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ی متیل بنفش می تواند بصورت معادلات زیر پیشنهاد گردد:



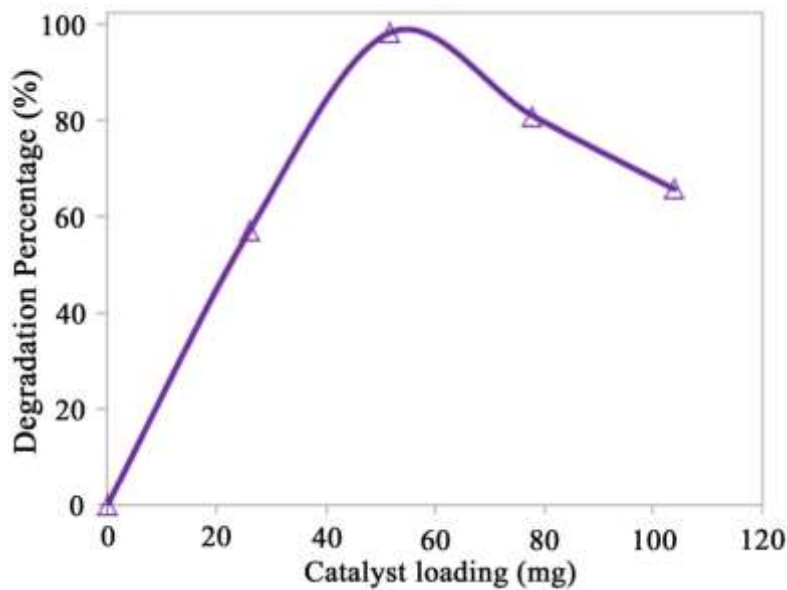
همان طور که از معادلات بالا می توان متوجه شد، در ابتدا در اثر برخورد یک فوتون از منبع نور به نانو ذره‌ی $Dy_2Ce_2O_7$ موجود در سوسپانسیون حاوی آلاینده‌ی متیل بنفش، این نانو ذره برانگیخته شده و می تواند منجر به تولید یک جفت الکترون-حفره شود. در ادامه‌ی فرآیند، حفره می تواند با مولکول‌های آب موجود در سطح نانو ذره واکنش دهد و رادیکال هیدروکسیل را تولید کند. الکترون نیز می تواند با مولکول‌های اکسیژن واکنش دهد و تولید رادیکال سوپراکسید کند. این دو رادیکال فعال می توانند با مولکول‌های آلاینده‌ی متیل بنفش موجود در سوسپانسیون برهمکنش داده و آن‌ها را تخریب کنند.

در ادامه اثر عوامل مؤثر pH و مقدار نانو ساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ بارگیری شده بر فعالیت فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. بررسی اثر pH بر درصد تخریب آلاینده‌ی متیل بنفش نشان داد که افزایش pH سوسپانسیون از ۴ به ۷ می‌تواند منجر به افزایش چشمگیری در کارایی تخریب شود ولی پس از آن تاثیر قابل توجهی مشاهده نگردید شکل (۶).



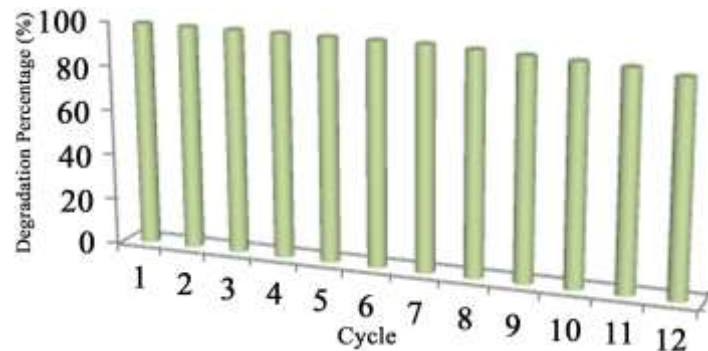
شکل ۶- نمودار درصد تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ی متیل بنفش در pH های مختلف با استفاده از نانو ساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ تهیه شده با عصاره‌ی برگ زیتون تحت تابش نور فرابنفش

تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ی متیل بنفش در $pH=7$ و در حضور ۲۶، ۵۲، ۷۸ و ۱۰۴ میلی گرم از نانو ساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ بررسی شد. شکل ۷ نشانگر نمودار اثر مقدار نانو ساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ بر میزان تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ی متیل بنفش می‌باشد. نتایج نشان داد که وقتی مقدار نانو ساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ به ۵۲ میلی گرم افزایش می‌یابد، میزان تخریب آلاینده‌ی متیل بنفش حدود ۹۸/۵٪ می‌باشد. می‌توان گفت که با افزایش مقدار نانو ساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ با سطحی مطابق با سطح بهینه‌ی جذب نور ماورابنفش، درصد تخریب آلاینده‌ی متیل بنفش می‌تواند افزایش یابد. در حالی که در مقادیر بالاتر از ۵۲ میلی گرم، نانوذرات معلق $Dy_2Ce_2O_7$ مانع عبور نور ماورابنفش شده و می‌تواند باعث پراکندگی آن و در نتیجه کاهش درصد تخریب آلاینده‌ی متیل بنفش شود.



شکل ۷- تاثیر مقدار نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ بر میزان تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ی متیل بنفش

نشان داده شده است که پایداری هر فوتوکاتالیست تعیین کننده‌ی طول عمر مفید آن در کاربرد عملی خواهد بود. برای بررسی پایداری فوتوکاتالیستی نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ در شرایط مشابه تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ی متیل بنفش بطور متوالی انجام شد. نتایج نشان داد که نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ می‌توانند کارایی خود را در طول دوره‌های متوالی حفظ کنند. همانطور که در شکل (۸) مشاهده می‌شود، بعد از ۱۲ بار استفاده، فقط ۶ درصد کاهش در کارایی نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ رخ داده است که این نشانگر پایداری عالی آنها می‌باشد.



شکل ۸- پایداری فوتوکاتالیستی نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ در واکنش‌های متوالی برای تخریب آلاینده‌ی متیل بنفش در شرایط مشابه

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، برای اولین بار، عصاره‌ی برگ زیتون برای سنتز سبز نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ استفاده شد تا یبید تشکیل نانوساختارهای تهیه شده و بررسی خواص آنها، با استفاده از روش‌هایی نظیر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف سنج فرابنفش - مرئی جامد (DRS)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) انجام شد. نتایج حاصل از پژوهش حاضر نشان داد که نانوذرات $Dy_2Ce_2O_7$ با ساختار فلوریت خالص را می-

توان با استفاده از عصاره‌ی برگ زیتون، از طریق یک روش آسان و سبز تهیه کرد. برای اولین بار، نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ (تهیه شده با عصاره‌ی برگ زیتون) به عنوان فوتوکاتالیزور مؤثری در تخریب رنگ متیل بنفش در محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. اثر عوامل مؤثر pH و مقدار نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ بارگیری شده بر فعالیت فوتوکاتالیستی نیز مورد بررسی قرار گرفت. $pH = 7$ و ۵۲ میلی‌گرم از نانوساختارهای $Dy_2Ce_2O_7$ بارگیری شده، شرایط بهینه برای تخریب رنگ متیل بنفش تعیین شد و مقدار تخریب آلاینده‌ی متیل بنفش در مدت ۳۰ دقیقه ۹۸/۵٪ بدست آمد. بررسی‌ها نشان داد که این فوتوکاتالیزور با پایداری عالی، در شرایط مشابه، بطور پی در پی قادر به تخریب متیل بنفش در محلول آبی می‌باشد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسنده از حمایت‌های مالی دانشگاه بناب صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نماید.

۶- مراجع

- [1] A. Sin, Y. Dubitsky, A. Zaopo, A. Arico, L. Gullo, D. La Rosa, S. Siracusano, V. Antonucci, C. Oliva, O. Ballabio, *Solid State Ionics* **175** (2004) 361.
- [2] A.M. Silva, R.R. Marques, R.M. Quinta-Ferreira, *Appl. Catal., B* **47** (2004) 269.
- [3] G. Meng, G. Ma, Q. Ma, R. Peng, X. Liu, *Solid State Ionics* **178** (2007) 697.
- [4] Z.G. Liu, J.H. Ouyang, K.N. Sun, *Fuel cells* **11** (2011) 153.
- [5] S. Zinatloo-Ajabshir, Z. Salehi, M. Salavati-Niasari, *RSC Adv.* **6** (2016) 107785.
- [6] Y. Ling, J. Chen, Z. Wang, C. Xia, R. Peng, Y. Lu, *Int. J. Hydrogen Energy* **38** (2013) 7430.
- [7] Z. Salehi, S. Zinatloo-Ajabshir, M. Salavati-Niasari, *RSC Adv.* **6** (2016) 26895.
- [8] A. Babu, R. Bauri, G.S. Reddy, *Electrochim. Acta* **209** (2016) 541.
- [9] F. Razi, S. Zinatloo-Ajabshir, M. Salavati-Niasari, *Mater. Lett.* **193** (2017) 9.
- [10] M.N. Alam, S. Das, S. Batuta, N. Roy, A. Chatterjee, D. Mandal, N.A. Begum, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2** (2014) 652.
- [11] F. Beshkar, S. Zinatloo-Ajabshir, S. Bagheri, M. Salavati-Niasari, *PLoS One* **12** (2017) e0158549.
- [12] S. Zinatloo-Ajabshir, S. Mortazavi-Derazkola, M. Salavati-Niasari, *J. Mol. Liq.* **234** (2017) 430.
- [13] M. Zheng, Y. Liu, S. Zhao, W. He, Y. Xiao, D. Yuan, *Inorg. Chem.* **49** (2010) 8674.
- [14] Y.X. Li, W.F. Chen, X.Z. Zhou, Z.Y. Gu, C.M. Chen, *Mater. Lett.* **59** (2005) 48.
- [15] T. Karaca, T.G. Altınçekiç, M.F. Öksüzömer, *Ceram. Int.* **36** (2010) 1101.
- [16] C. Wang, Y. Wang, A. Zhang, Y. Cheng, F. Chi, Z. Yu, *J. Mater. Sci.* **48** (2013) 8133.
- [17] V. Besikiotis, C.S. Knee, I. Ahmed, R. Haugrud, T. Norby, *Solid State Ionics* **228** (2012) 1.
- [18] C. Sánchez-Bautista, A.J. Dos santos-García, J. Peña-Martínez, J. Canales-Vázquez, *Solid State Ionics* **181** (2010) 1665.

- [19] C. Wang, W. Huang, Y. Wang, Y. Cheng, B. Zou, X. Fan, J. Yang, X. Cao, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **31** (2012) 242.
- [20] M.N. Nadagouda, N. Iyanna, J. Lalley, C. Han, D.D. Dionysiou, R.S. Varma, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2** (2014) 1717.
- [21] P.P. Gan, S.H. Ng, Y. Huang, S.F.Y. Li, *Bioresour. Technol.* **113** (2012) 132.
- [22] M. Sun, D. Li, W. Li, Y. Chen, Z. Chen, Y. He, X. Fu, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 18076.
- [23] S. Zinatloo-Ajabshir, M.S. Morassaei, M. Salavati-Niasari, *Composites Part B* **167** (2019).
- [24] Y.Y. Lee, J.H. Moon, Y.S. Choi, G.O. Park, M. Jin, L.Y. Jin, D. Li, J.Y. Lee, S.U. Son, J.M. Kim, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 5137.
- [25] N. Setarehshenas, S. H. Hosseini, M. N. Esfahany, M. Mansouri, G. Ahmadi, *J. Of Applied Chemistry*, **48** (1397) 53, in Persian.
- [26] S. Cui, G. Shan, L. Zhu, *Appl. Catal., B* **219** (2017).
- [27] A. mozayeni, J. mahmoudi, *J. Of Applied Chemistry*, **48** (1397) 325, in Persian.
- [28] Z. Hongsong, L. Suran, G. Shaokang, *J. Mater. Eng. Perform.* **21** (2012) 1046.
- [29] S. Zinatloo-Ajabshir, M.S. Morassaei, M. Salavati-Niasari, *J. Environ. Manage.* **233** (2019) 107.
- [30] S. Zinatloo-Ajabshir, M.S. Morassaei, M. Salavati-Niasari, *J. Clean. Prod.* **198** (2018) 11.
- [31] T. Gholami, M. Salavati-Niasari, M. Sabet, *J. Clean. Prod.* **178** (2018) 14.
- [32] S. Azizi, R. Mohamad, M. Mahdavi Shahri, *Molecules* **22** (2017) 301.
- [33] M. Stefanescu, M. Barbu, T. Vlase, P. Barvinschi, L. Barbu-Tudoran, M. Stoia, *Thermochim. Acta* **526** (2011) 130.
- [34] Z. Salehi, S. Zinatloo-Ajabshir, M. Salavati-Niasari, *J. Rare Earth.* **35** (2017) 805.
- [35] S. Zinatloo-Ajabshir, M. Salavati-Niasari, *J. Mol. Liq.* **243** (2017) 219.
- [36] J. bo Zhong, J. zhang Li, F. mei Feng, Y. Lu, J. Zeng, W. Hu, Z. Tang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **357** (2012) 101.

