

سنتز، طراحی و استفاده از نانوکامپوزیت‌های جدید BiOBr/Ag@TCPP و

BiOBr/Ag@SnTCPP در تخریب آلاینده رنگی

مرضیه یعقوبی بریجانی، بهرام بهرامیان*

شاهرود، دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده شیمی

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۳/۰۴ تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۵/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۵/۳۰

چکیده

یک موضوع مهم برای بهبود فرآیند فتوکاتالیزوری جلوگیری از نوترکیبی الکترون-حفره‌های ناشی از تحریک نوری فتوکاتالیزوری است، بدین منظور راه‌کارهای مختلفی از قبیل کامپوزیت کردن ترکیبات که روشی مناسب برای کاهش نوترکیبی می‌باشد استفاده شده است. از طرف دیگر، برای بهینه سازی و استفاده از نور مرئی، ترکیبات می‌توانند با اجزای فعال در نور مرئی کامپوزیت شوند. در این مقاله، برای استفاده بیشتر از نور خورشیدی و فعال سازی بیشتر کامپوزیت در نور مرئی، حساس سازی با پورفیرین و کمپلکس قلع آن انجام گرفت. در نتیجه، ما سنتز نانوصفحه‌های BiOBr/Ag، BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP گزارش کردیم و با استفاده از آنالیزهای XRD، FE-SEM، FT-IR، EDS، رامان و UV-vis DRS شناسایی شدند. علاوه بر این، فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های حساس با پورفیرین برای تخریب متیل اورانژ (MO) به عنوان آلاینده آلی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@SnTCPP و BiOBr/Ag@TCPP نسبت به BiOBr و BiOBr/Ag فعالیت فتوکاتالیزوری بالاتری دارند. ارتباط بین پورفیرین، Ag و BiOBr فعالیت فتوکاتالیزوری را به طور چشمگیری بهبود بخشیده است، که علاوه بر محدود کردن نوترکیبی جفت‌های الکترون-حفره تولید شده، سرعت انتقال الکترون‌های فتو تولید شده را تا حد زیادی ارتقا داده است.

کلمات کلیدی: فرآیند فتوکاتالیزوری، نانوکامپوزیت، نانوصفحه‌های BiOBr، پورفیرین، آلاینده آلی.

۱- مقدمه

اخیراً، فرآیند فتوکاتالیزوری به عنوان یک روش "سبز" در تصفیه آب، آلاینده‌های آلی و مواد معدنی در نظر گرفته شده است [۱]. فتوکاتالیز به عنوان یک روش امیدوار کننده و مهم برای تصفیه آب آلوده شناخته شده است [۲]. کارایی این سیستم بر اساس تولید جفت الکترون-حفره ($e^- - h^+$) بر روی سطح فتوکاتالیزور و تولید رادیکال‌ها استوار است [۳]. فتوکاتالیزورها، به ویژه آن‌هایی که فعالیت فتوکاتالیزوری بالایی دارند و از پایداری قوی در زیر نور مرئی برخوردار هستند، به عنوان مواد امیدوارکننده برای کاربردهای تبدیل انرژی خورشیدی و تصفیه آلودگی آب در نظر گرفته شده‌اند [۴ و ۵]. یکی از مباحث مهم در فرآیند فتوکاتالیزوری کاهش نوترکیبی $e^- - h^+$ ناشی از تحریک نوری فتوکاتالیزور است [۶].

کامپوزیت ترکیبات یک روش مناسب برای کاهش نوترکیبی است [۷]. از طرف دیگر، برای بهینه سازی استفاده از نور مرئی، می‌توان ترکیبات فعال در ناحیه ماوراء بنفش را با ترکیبات فعال در ناحیه مرئی، ترکیب و کامپوزیت کرد [۸].

نیمه هادی‌ها به دلیل کم هزینه بودن، فعالیت زیاد، عدم سمیت و پایداری شیمیایی، یک ماده امیدوارکننده هستند که به عنوان فتوکاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرند. از آنجا که نیمه هادی‌ها می‌توانند از انرژی خورشیدی برای تخریب آلاینده‌ها (که منجر به تبدیل آن‌ها به آب و CO₂ می‌شود) استفاده کنند، استفاده از آن‌ها در فرآیندهای تخریب نوری مفید است [۹-۱۱].

بیسموت اکسی هالیدها (X = Cl, Br, I, BiOXs) خانواده جدیدی از نیمه هادی‌های امیدوارکننده به عنوان فتوکاتالیزورهای نور مرئی هستند [۱۲]، که به دلیل ساختار منحصر به فرد لایه‌ای، پایداری شیمیایی کافی، سهولت تنظیم شکاف انرژی، و فعالیت فتوکاتالیزوری بالا توجه زیادی را به خود جلب کرده است، به طور گسترده برای تخریب آلاینده‌های آلی مقاوم و از بین بردن آلاینده‌های آلی مختلف در محیط استفاده می‌شوند [۱۳ و ۱۴]. در میان BiOXها، BiOBr به دلیل وجود شکاف انرژی مناسب (۲/۸ eV)، عدم سمیت و توانایی فتوکاتالیزوری نسبتاً برتر در فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیزوری، جایگاه گسترده‌ای برای توسعه دارد [۱۲]. BiOXها کاربردهایی در فتوالکتروشیمیایی [۱۵]، دارویی، رنگدانه‌ها و کاتالیزورها و همچنین حسگرهای گازی دارند [۱۵]، که همچنین تحت تابش نور مرئی فتوکاتالیزورهای کارآمد هستند [۱۶ و ۱۷]. ساختار ترکیبات BiOX شامل لایه‌ای از صفحات [Bi₂O₂]²⁺ توسط صفحات دوتایی از اتم‌های هالوژن در ساختار تتراگونال متبلور می‌شود [۱۸-۲۰]. BiOBr از یک ساختار لایه‌ای منحصر به فرد ساخته شده است که بهم پیوستگی صفحات [Bi₂O₂]²⁺ با اتم‌های دوتایی Br، که مزیت آن در ایجاد میدان‌های الکتریکی داخلی بین لایه Br منفی و Br مثبت بوده و سپس جداسازی جفت‌های e⁻-h⁺ فتو تولید شده افزایش می‌یابد [۲۱].

بنابراین، کارهای گسترده‌ای برای تقویت و افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری برای سنتز نانوساختارهای BiOBr اختصاص داده شده است [۲۲]. این ویژگی برای ارتباط بین فتوکاتالیزور و آلاینده برای بهبود تخریب فتوکاتالیزوری، که نقش مهمی در واکنش فتوکاتالیزوری دارد، از اهمیت زیادی برخوردار است [۱۷]. برای بهبود فعالیت فتوکاتالیزوری از راه‌کارهای مختلف مانند اصلاح با فلز- نیمه هادی، دوپ کردن با فلز واسطه استفاده شده است. معمولاً این کار به منظور افزایش جداسازی بارهای فتو تولید شده، کاهش نوترکیبی e⁻-h⁺ و افزایش جذب تابش در محدوده نور مرئی انجام می‌شود [۲۳-۲۵]. بنابراین، افزایش واکنش سینتیکی در سطح نیمه هادی باعث جداسازی بار فتو تولید شده و بهبود راندمان فتوکاتالیزوری می‌شود [۲۳].

همانطور که بیان شده است برای راندمان بالا در فرآیند فتوکاتالیزوری، فتوکاتالیزور باید دارای ویژگی جذب قوی در نور مرئی باشد. بنابراین، پورفیرین‌ها حسگرهای نوری شناخته شده‌ای هستند که بیشتر آن‌ها می‌توانند به ترتیب نور آبی و قرمز متناظر

با باندهای Soret (جذب قوی در ناحیه ۴۴۰-۴۰۰ نانومتر) و Q (جذب ضعیف در ناحیه ۷۰۰-۵۰۰ نانومتر) ناشی از انتقالات الکترونیکی $\pi-\pi^*$ را جذب کنند [۲۶].

رنگ‌های پورفیرین و مشتقات آن‌ها، مولکول‌های آروماتیکی بزرگ ۱۸ الکترونی می‌باشند، که عملکرد مهمی در کاربردهای گوناگون دارند و به دلیل پایداری شیمیایی عالی، خواص نوری، کاتالیزوری، الکترونیکی، بیوشیمیایی منحصر به فرد و همچنین ساختار بزرگ کونژوگه آن در زمینه‌های سلول‌های خورشیدی، حسگرها، فتوکاتالیزور، کاتالیزور و بیولوژی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. سیستم π الکترون کونژوگه بزرگ، یک باند جذب گسترده در ناحیه مرئی و خواص بسیار عالی تحریک شدن با نور را به پورفیرین می‌بخشد [۲۷]. با توجه به جذب گسترده‌ای از نور و فعالیت فتوالکتریکی در ناحیه مرئی، می‌توان از حسگر سلول‌های فتوالکتروشیمیایی بر پایه پورفیرین به عنوان یک الگوی ساده جداسازی بار و انتقالات الکترونی استفاده کرد [۲۸ و ۲۹].

پورفیرین‌ها به تنهایی به دلیل هدایت ضعیف و به احتمال زیاد نوترکیبی e^-h^+ کاندید خوبی به عنوان فتوکاتالیزور نیستند. بنابراین، معمولاً از موادی همانند اکسید فلزی، گرافن و پلیمرهای آلی و معدنی برای بهبود انتقال بار و واکنش فتوکاتالیزوری استفاده می‌شود [۳۰].

در این پژوهش برای اولین بار نانوکامپوزیت BiOBr/Ag با ترکیبات پورفیرینی حساس می‌شوند، ترکیبات پورفیرینی به عنوان حساس‌کننده‌های نوری عمل می‌کنند که این حساس‌سازی ترکیبات باعث شده است بتواند رنگدانه آلی را تخریب کنند. TCPP و SnTCPP به عنوان حسگر نوری و سپس فتوکاتالیزورهای جدید مبتنی بر نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP سنتز شده و با تکنیک‌های ابزاری شناسایی شدند. در همین حال، تخریب نوری آلاینده آلی MO در محلول آبی با حضور چنین موادی نیز تحت تابش نور مرئی کم توان مورد بررسی قرار گرفته است. همانطور که انتظار می‌رود، نانوکامپوزیت‌های پورفیرین‌دار می‌توانند فعالیت فتوکاتالیزوری را در مقایسه با BiOBr و BiOBr/Ag افزایش دهند. طبق نتایج، نانوکامپوزیت‌ها فعالیت فتوکاتالیزوری بسیار خوبی را تحت تابش نور مرئی نشان می‌دهند. همچنین بررسی مکانیسم احتمالی فتوکاتالیزوری برای تخریب نوری MO صورت گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد شیمیایی نیترات بیسموت ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$)، پتاسیم برمید (KBr)، سدیم استات (CH_3COONa)، نیتریک اسید (HNO_3)، پروپیونیک اسید ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$)، ۴-کربوکسی بنزالدهید ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$)، پیریدین ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)، کلرید

قلع (II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، دی متیل فرمامید ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$)، سدیم بور هیدرید (NaBH_4)، نقره نیترات (AgNO_3)، متیل اورانژ ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) و اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) از مرک تهیه و مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- روش سنتر

برای تهیه BiOBr، ۰/۰۱ مول نیترات بیسموت در HNO_3 حل گردید (محلول الف). محلول (ب) شامل ۰/۰۱ مول KBr و ۰/۰۲ مول CH_3COONa می‌باشد. در ادامه محلول (الف) به محلول (ب) تحت همزدن شدید اضافه گردید. مخلوط سفید به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق تحت همزدن قرار می‌گیرد. در نهایت محصول حاصله جمع آوری شده و در آون خشک گردیده است.

به منظور تهیه نانوکامپوزیت BiOBr/Ag، محلول آبی BiOBr (۰/۲ گرم) با محلول آبی AgNO_3 با غلظت ۰/۱ مول بر لیتر مخلوط شده به مدت یک ساعت تحت همزدن قرار گرفت. سپس محلول تازه تهیه شده NaBH_4 به آرامی اضافه شده و پس از ۵ ساعت تحت همزدن، رسوب در آون خشک گردیده است.

تتراکیس (۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین (TCPP) مطابق روش ارائه شده در مقالات قبلی سنتر گردید [۳ و ۲۸]. برای سنتر کمپلکس قلع آن (SnTCPP)، TCPP با ۳۹۰ میلی گرم نمک $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در حلال پیریدین به مدت ۶ ساعت رفلکس گردید. حلال تحت خلاء خارج شده، سپس در اتانول حل گردیده است. پس از تبخیر اتانول در دمای محیط، رسوب با آب دیونیزه شستشو داده شد.

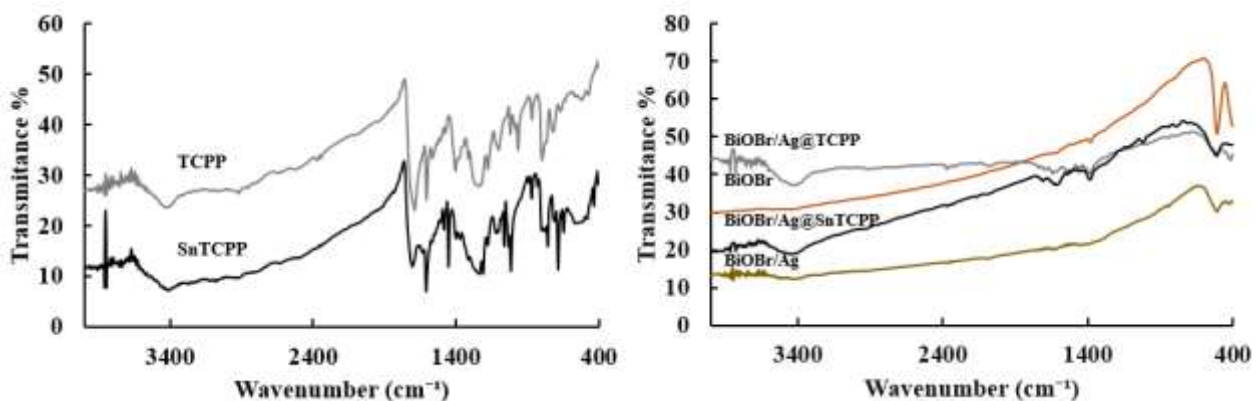
برای حساس سازی ترکیب BiOBr/Ag با تتراکیس (۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین (TCPP) و کمپلکس قلع آن (تتراکیس (۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین قلع (IV)، SnTCPP)، همراه با پورفیرین و یا کمپلکس آن (نسبت ۱:۱۰ و ۱:۱۰/۵، BiOBr/Ag:porphyrin) در حلال DMF (N,N-دی متیل فرمامید) در دمای 150°C به مدت ۳۶۰ دقیقه رفلکس شد. سپس محلول در دمای محیط سرد شده، با DMF و آب دیونیزه شستشو داده و در نهایت در دمای 60°C خشک گردیده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی، تجزیه و تحلیل ساختاری و مورفولوژیکی

طیف FT-IR نشان داده شده در شکل ۱ ساختارهای شیمیایی ترکیبات سنتر شده را ارائه می‌دهد. در طیف BiOBr، پیک ارتعاش برای پیوند فلز-اکسیژن (Bi-O) در حدود 511 cm^{-1} ظاهر شد، و همان پیک را می‌توان برای نانوکامپوزیت BiOBr/Ag در حدود 513 cm^{-1} مشاهده کرد و حضور BiOBr را نشان می‌دهد [۳۱]. علاوه بر این، شدت باند مشخصه در طیف BiOBr پیوند Bi-O برای نانوکامپوزیت BiOBr/Ag ضعیف تر شد. این نتیجه، یعنی تعامل آشکار بین نقره (Ag) و

نانوصفحه‌های BiOBr، یک هیبریداسیون موفق بین این دو اجزاء را پیشنهاد می‌کند [۳۲]. در طیف FT-IR ترکیب TCP و SnTCP-Cl₂ نشان داده شده در شکل ۱، یک باند کششی C=O در حدود ۱۶۸۷ cm⁻¹ و ۱۷۰۳ cm⁻¹ به ترتیب مشاهده می‌شود. پس از ثابت شدن مولکول‌های TCP و SnTCP روی سطح BiOBr/Ag (شکل ۱)، باند کششی C=O می‌تواند در حدود ۱۶۵۰ cm⁻¹ و ۱۷۱۸ cm⁻¹ مشاهده شود. در طیف BiOBr/Ag@TCP و BiOBr/Ag@SnTCP، پیک در ۱۵۴۹ cm⁻¹ و ۱۶۰۸ cm⁻¹ به ترتیب می‌توان به کشش C=C حلقه‌های بنزوئید اختصاص داد. همچنین، پیک مشخصه برای گروه C=O نشان می‌دهد که پورفیرین در سطح نانوصفحه‌ها قرار گرفت [۳ و ۳۳].



شکل ۱- طیف FT-IR ترکیبات TCP، SnTCP، BiOBr و نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCP، BiOBr/Ag@SnTCP و BiOBr/Ag@SnTCP

افزایش جذب نور مرئی باعث ایجاد بیشتر حامل‌های بار فتو تولید شده می‌شود که برای بهبود عملکرد فتوکاتالیزوری نیمه هادی بسیار مهم است. به منظور اندازه‌گیری شکاف انرژی نانوصفحه‌های BiOBr و بررسی بهتر نقش کامپوزیت کردن در جابه‌جایی شکاف انرژی آن‌ها به سمت طول موج‌های بلندتر (نور مرئی)، آنالیز DRS مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۲ طیف DRS برای نانوصفحه BiOBr و نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@SnTCP، BiOBr/Ag@TCP، BiOBr/Ag نشان می‌دهد. فتوکاتالیزورها در ناحیه نور مرئی جذب‌های مختلفی از خود نشان دادند. این جذب از برانگیخته شدن الکترون از نوار ظرفیت (VB) به نوار هدایت (CB) ناشی می‌شود. محدوده جذب نور، نقش مهمی را در فرآیند فتوکاتالیزوری به خصوص تخریب نوری آلاینده‌ها تحت تابش نور مرئی بر عهده دارد. همانطور که در این شکل مشخص است، طیف ترکیب BiOBr لبه جذب را در ۴۴۰ نانومتر نشان می‌دهد.

شکاف انرژی (Eg, eV) از معادله $\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^{n/2}$ بدست می‌آید که α ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν فرکانس نور، Eg شکاف انرژی و K ثابت می‌باشد. نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نانوصفحه‌های BiOBr و BiOBr/Ag در شکل ۲B نشان داده شده است [۳۳]. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود شکاف انرژی برای نانوصفحه‌های BiOBr در محدوده ۲/۸ eV است. بدیهی است که نقره لبه جذبی BiOBr را به جهت طول موج‌های بالاتر تغییر می‌دهد. در مقایسه با BiOBr خالص،

جذب BiOBr/Ag به ناحیه نوری مرئی گسترش می‌یابد، که می‌توان به حضور Ag نسبت داد. جذب قوی نقره می‌تواند جذب خوبی در ناحیه مرئی برای نانوکامپوزیت BiOBr/Ag ایجاد کند. افزایش جذب BiOBr/Ag از ۴۴۰ نانومتر به ۴۶۰ نانومتر ممکن است به دلیل اثر رزونانس پلاسمون (SPR) و اثرات پراکندگی نانوذرات Ag باشد. بنابراین، جذب نوری افزایش یافته و می‌تواند تعداد e^-h^+ های ایجاد شده برای شرکت در واکنش فتوکاتالیزوری و بهبود عملکرد فتوکاتالیزوری افزایش دهد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که نانوذرات Ag در نانوکامپوزیت BiOBr/Ag می‌تواند به طور مؤثری توانایی جذب نوری این ترکیب را بهبود بخشد [۳۴].

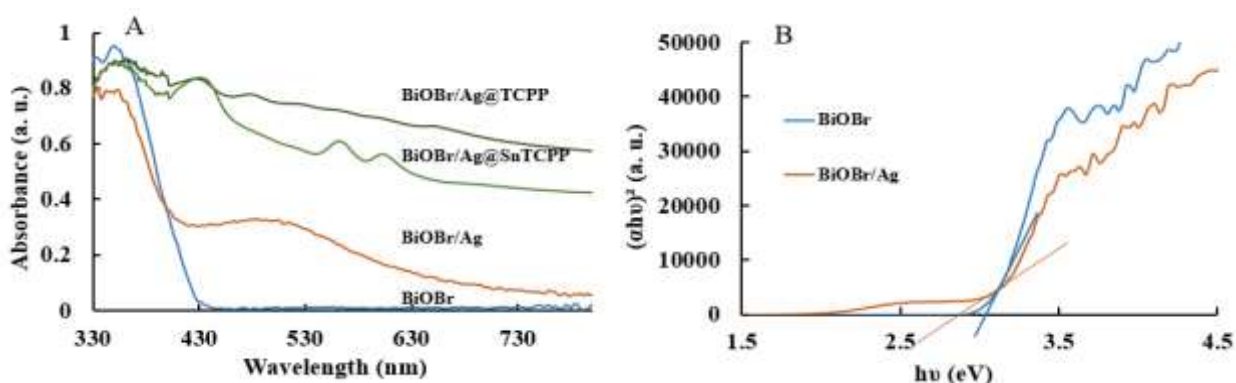
همانطور که از شکل ۲A مشخص می‌شود، با پورفیرین‌دار شدن BiOBr/Ag، میزان جذب نیز به میزان قابل توجهی افزایش داشته است. در طیف نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag پورفیرین‌دار شده باند Soret در ۴۳۰ نانومتر و باندهای Q در ۶۷۰-۴۷۰ نانومتر مشاهده می‌شود. ترکیبات پورفیرین به واسطه‌ی دارا بودن طیف جذبی وسیع و ضریب جذب بالا قادر به جذب بالای نور می‌باشند. نتایج مذکور مشخص می‌کنند که فرآیند حساس‌سازی با پورفیرین به میزان زیادی بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری BiOBr/Ag در نور مرئی مؤثر بوده است. این رفتار نوری نقش مهمی را در خاصیت فتوکاتالیزوری آن‌ها ایفا خواهد کرد.

همچنین، پتانسیل‌های CB و VB نانوصفحه BiOBr را می‌توان با فرمول‌های زیر بدست آورد:

$$E_{VB} = X - E^c + 0.5E_g \quad (1)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (2)$$

که در آن E_{VB} پتانسیل باند ظرفیت و E_{CB} پتانسیل باند هدایت است، X الکترونگاتیوی BiOBr که میانگین الکترونگاتیوی اتم‌های سازنده می‌باشد، مقدار X برای BiOBr، $6/178 \text{ eV}$ است. E^c انرژی الکترون‌های آزاد در مقیاس هیدروژن (حدود $4/5 \text{ eV}$) است، E_g شکاف انرژی BiOBr می‌باشد. در اینجا، E_{VB} و E_{CB} نانوصفحه BiOBr، $3/078 \text{ eV}$ و $0/278 \text{ eV}$ به ترتیب محاسبه شد [۳۵ و ۳۶].



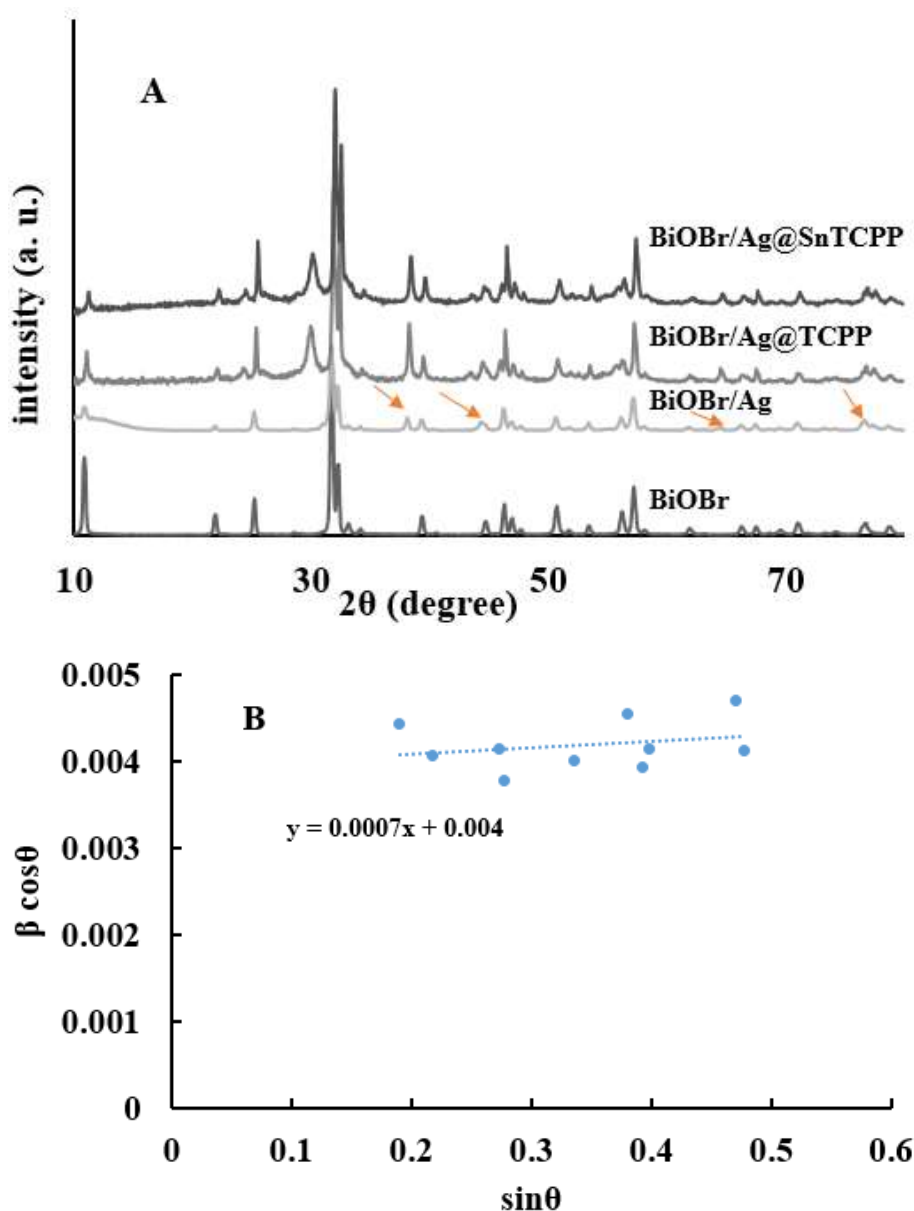
شکل ۲- (A) طیف DRS ترکیب BiOBr و نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag، BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP و (B) نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نانوصفحه‌های BiOBr و BiOBr/Ag

الگوی پراش پرتو ایکس می‌تواند ساختار کریستالی ترکیبات را بررسی کند. در شکل ۳A مشاهده می‌شود پیک‌هایی در زوایای $46/16$ ، $39/2$ ، $31/92$ ، $25/08$ ، $21/8$ ، $10/76$ ، $57/08$ ، $50/52$ درجه که مربوط به صفحات (001) ، (002) ، (001) ، (012) ، (110) ، (112) ، (020) ، (014) و (212) می‌باشند که فاز تتراگونال BiOBr با پارامترهای شبکه $a = b = 3/926$ و $c = 8/103$ را نشان می‌دهد. پیک‌های تیز و قوی نشان دهنده‌ی درصد کریستاله شدن بالای ترکیب است. نتیجه XRD برای BiOBr/Ag در شکل ۳A نشان داده شده است، به طور مؤثر وجود نقره در این ترکیب را تأیید می‌کند، که پیک‌های مربوط به نقره مشخص شده است (فلش‌های قرمز). الگوی XRD نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP در شکل ۳A نشان داده شده است، که در آن می‌توان دریافت که تغییر قابل توجهی در الگوی XRD نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با BiOBr/Ag وجود ندارد. بنابراین، حساس‌سازی BiOBr/Ag با ترکیبات پورفیرین تأثیر کمی در فاصله بین لایه‌ها و ساختار BiOBr/Ag داشت. ما با استفاده از قرمول ویلیامسون-هال (معادله ۳)، با توجه به سهم کریستالیت‌ها و کرنش برای پیک‌ها، اندازه و کرنش بلوری را محاسبه کردیم [۳۷، ۳۸]:

$$\beta \cos \theta = C \sin \theta + K\lambda/L \quad (3)$$

که k ضریب شکل (برابر با $0/9$)، λ طول موج، θ موقعیت پیک‌ها، و L میانگین اندازه کریستالیت می‌باشد. شکل ۳B نمودار $\beta \cos \theta$ بر حسب $\sin \theta$ (نمودار W-H) برای نانوصفحه‌های BiOBr نشان می‌دهد. خط مستقیم نشان دهنده توزیع اندازه کریستالیت همگن است. نتایج نشان داد که اندازه کریستالیت تخمین زده شده حدود 34 نانومتر برای نانوصفحه‌های BiOBr می‌باشد. معادله دبای-شرر که معمولاً برای بدست آوردن اندازه کریستالیت مورد استفاده قرار می‌گیرد، در صورتیکه شکل و حالت کرنش بلوری مورد غفلت واقع می‌شود. همچنین، ما اندازه کریستالیت نانوصفحه‌های BiOBr را از معادله دبای-شرر محاسبه کردیم (معادله ۴، 33 nm).

$$L = K\lambda/\beta \cos \theta \quad (4)$$



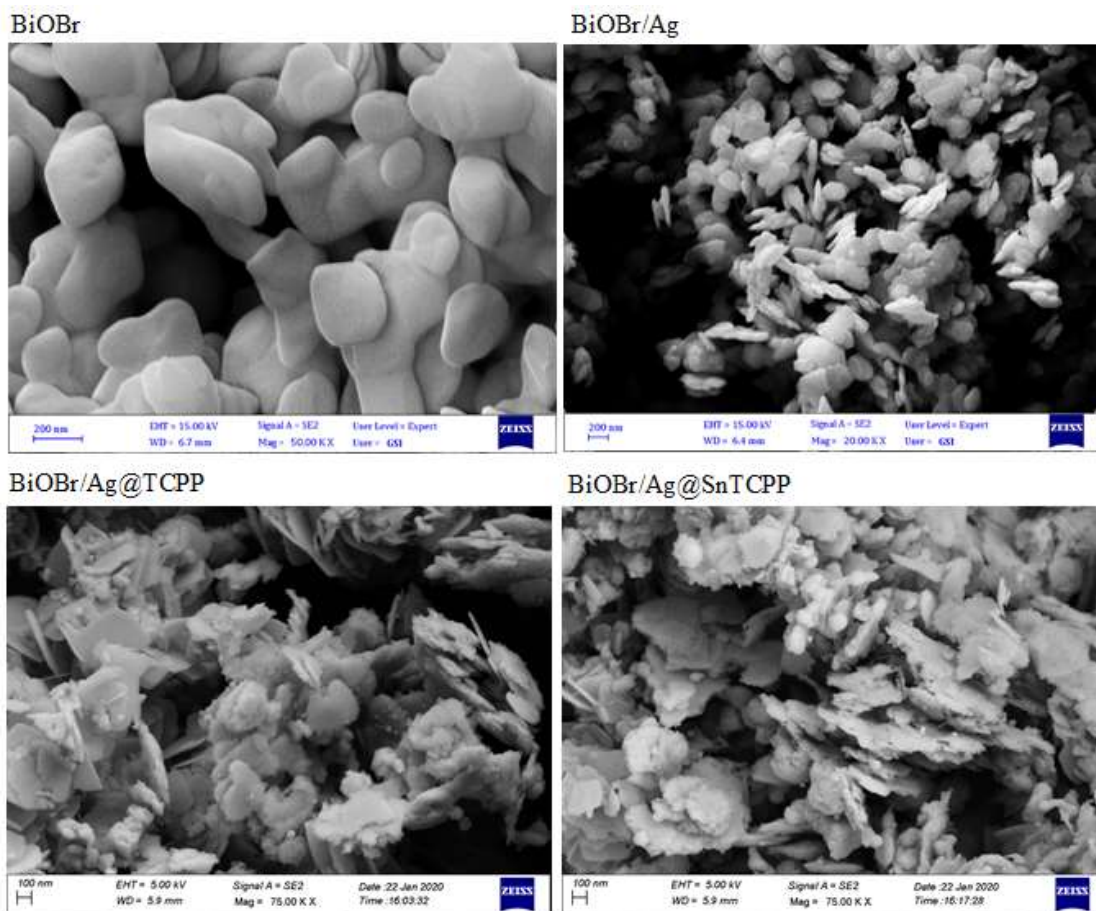
شکل ۳- (A) الگوی XRD ترکیب BiOBr و نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag، BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP و (B) نمودار ویلیامسون-هال ترکیب BiOBr

مورفولوژی نمونه‌های BiOBr، BiOBr/Ag، BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP با میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، ترکیب BiOBr از مقدار زیادی صفحات نسبتاً یکنواخت تشکیل شده است که دارای مورفولوژی نانوصفحه با سطحی صاف می‌باشد که برخی صفحات در یک خوشه گل مانند جمع می‌شوند. مورفولوژی منحصر به فرد نانوصفحه با ضخامت متوسط تقریباً ۵۰-۲۰ نانومتر می‌تواند به وضوح مشاهده شود. همانطور که در تصاویر BiOBr/Ag نشان داده شده است بعضی از ذرات کوچک را می‌توان به وضوح بر روی سطح صاف نانوصفحه‌های BiOBr مشاهده کرد، که نانو ذرات Ag توزیع خوبی با اندازه ذرات یکنواخت در سطح نانوصفحه‌ها دارند پس از اصلاح، مورفولوژی آن بدون تغییر و تنها ضخامت نانوصفحه‌های BiOBr کمتر شده است، که

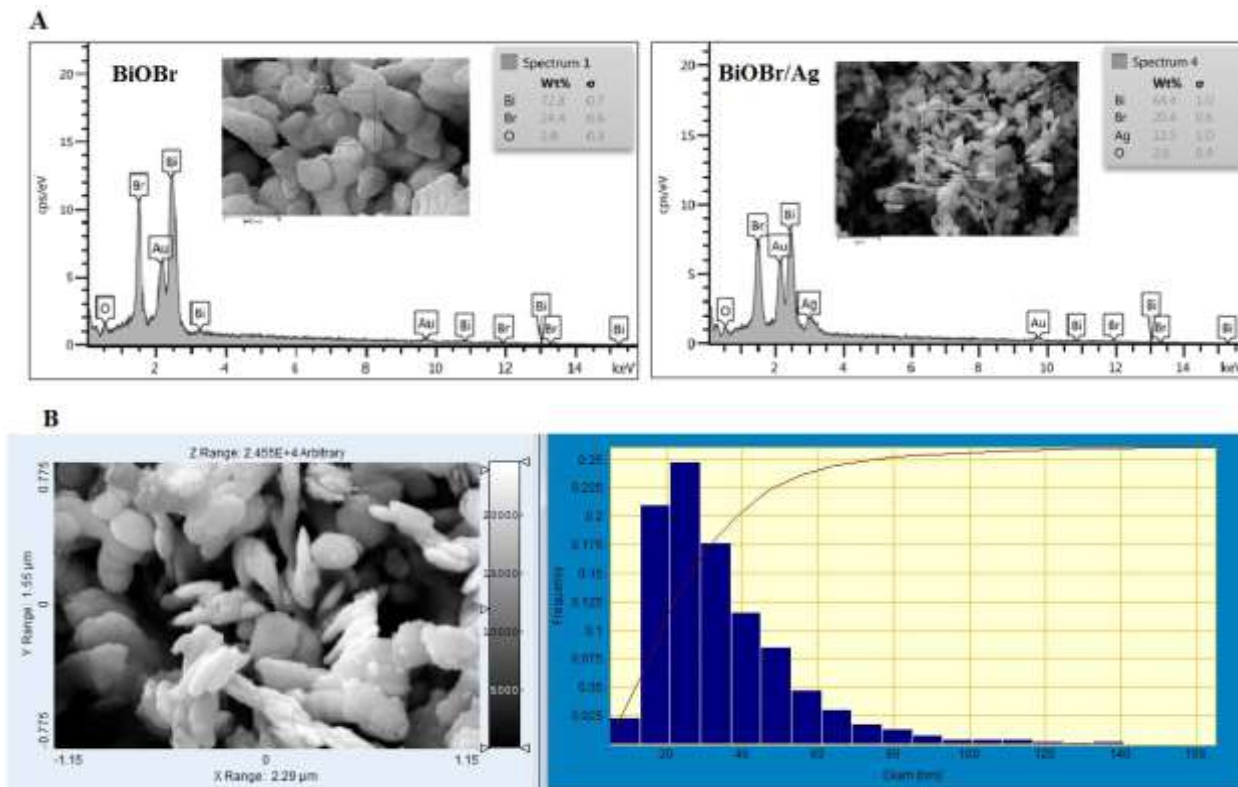
نانوصفحه‌های BiOBr پس از اصلاح با نانو ذرات Ag دارای سطح ناهمواری می‌باشند [۳۹]. علاوه بر این، عناصر موجود در ترکیبات BiOBr و BiOBr/Ag با آنالیز EDS تعیین شد. پیک‌های مرتبط با O، Br، و Bi را می‌توان در شکل ۵A مشاهده کرد. شکل ۵A آنالیز EDS برای نانوکامپوزیت BiOBr/Ag نشان می‌دهد، که در آن پیک ضعیف Ag به دلیل مقدار کم آن مشاهده می‌شود. حضور Ag دوباره توسط آنالیز EDS برای نانوکامپوزیت BiOBr/Ag تأیید شد. توزیع نانو ذرات Ag با تجزیه و تحلیل هیستوگرام حاصل از SEM (شکل ۵B) مورد بررسی قرار گرفت که هر نوار به محدوده اندازه ذرات می‌پردازد. میله‌های بلندتر نشان می‌دهد که داده‌های بیشتری در آن محدوده قرار می‌گیرند. همانطور که مشاهده می‌شود، توزیع اندازه ذرات Ag در محدوده ۱۵-۳۰ نانومتر و بیشترین جمعیت برای ۲۳ نانومتر است.

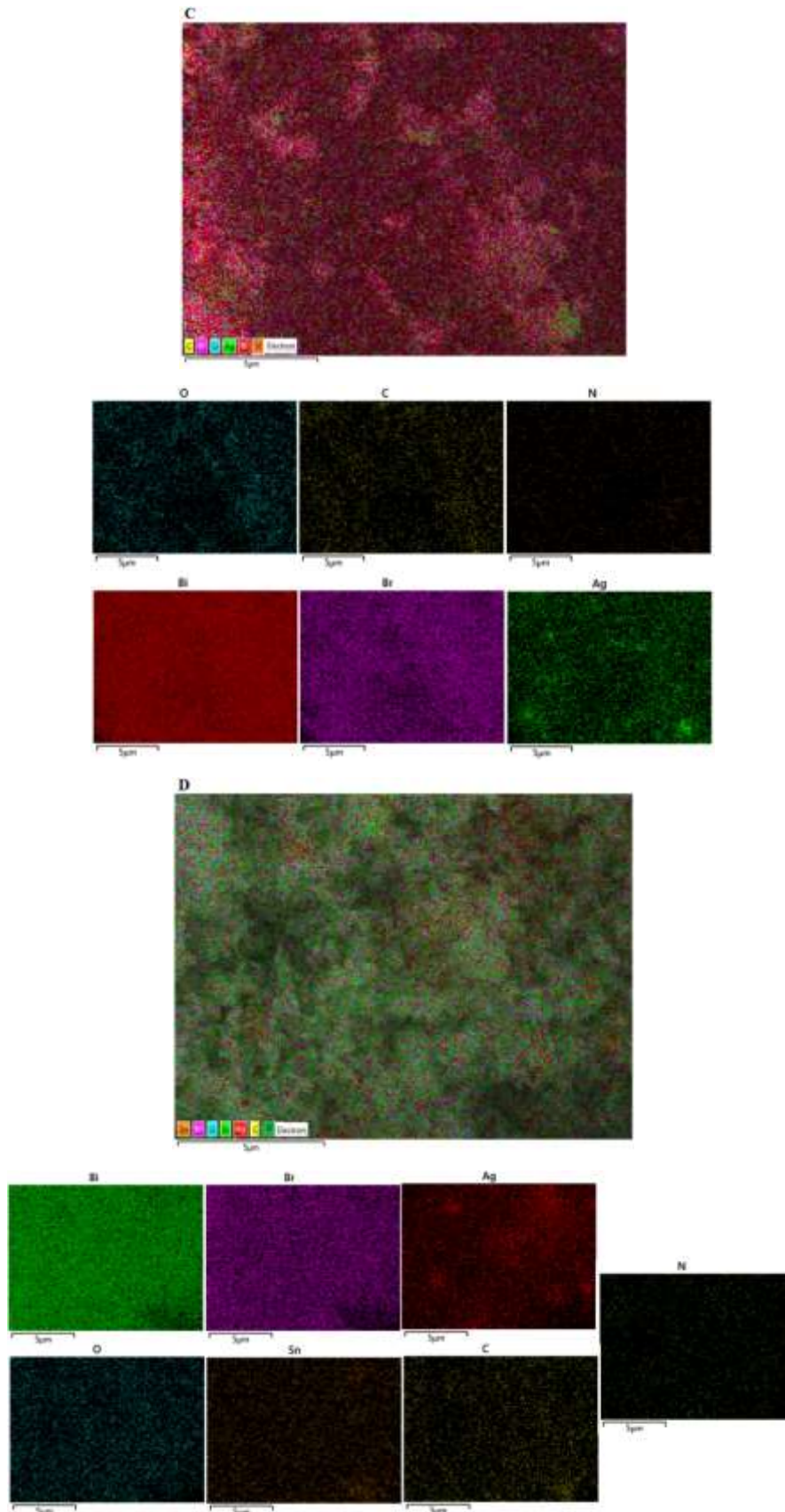
تصاویر SEM نانوکامپوزیت BiOBr/Ag حساس شده با TCPP و SnTCPP در شکل ۴ نشان داده شده است. سطح نانوصفحه‌های BiOBr/Ag به نانوذرات پورفیرین و کمپلکس آن متصل شده است، تصور بر این است که تماس خوب بین این دو ترکیب باعث انتقال حامل‌های فتو تولید شده از پورفیرین به BiOBr/Ag شود. ساختار سطح BiOBr/Ag@Porphyrin شبیه به BiOBr است و به نظر می‌رسد نانوصفحه‌ها توسط پورفیرین‌ها پوشیده شده اما ضخامت آن نسبتاً باریک‌تر می‌باشند [۴۰].

برای نشان دادن عناصر ترکیبات BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP آنالیز EDS به صورت نقشه عنصری سطحی (شکل ۵C و ۵D) انجام شد. همانطور که در شکل نشان داده شده است، عناصر O، Br، C، N و Ag برای BiOBr/Ag@TCPP (شکل ۵C)، و عناصر O، Br، C، N، Ag، و Sn برای BiOBr/Ag@SnTCPP (شکل ۵D)، حضور عناصر پورفیرین نشانگر حساس شدن BiOBr/Ag با SnTCPP و TCPP می‌باشد.



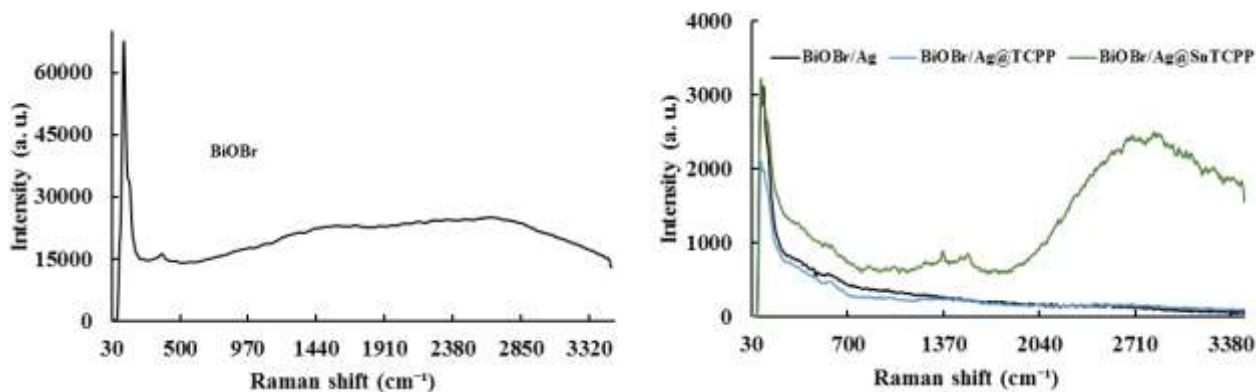
شکل ۴- تصاویر FE-SEM ترکیب BiOBr و نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag، BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP





شکل ۵- (A) آنالیز EDS ترکیب BiOBr و نانو کامپوزیت BiOBr/Ag (B) توزیع اندازه ذرات (هیستوگرام) BiOBr/Ag، نقشه عنصری سطحی نانو کامپوزیت‌های (C) BiOBr/Ag@TCPP (D) و BiOBr/Ag@SnTCPP

در طیف رامان BiOBr شکل ۶، پیک‌های قوی در 126 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش کششی $\text{Ag}-\text{Br}$ پیوند اختصاص داد، پیک در 154 cm^{-1} ارتعاش کششی مربوط به پیوند $\text{Bi}-\text{Br}$ می‌باشد، و همچنین پیک در 370 cm^{-1} ناشی از ارتعاش پیوند $\text{Bi}-\text{O}$ است [۴۱]. مشاهدات فوق می‌تواند بیشتر تأیید کند که نمونه مورد مطالعه BiOBr بوده است. پیک‌های BiOBr/Ag نشان داد که تشکیل نانوکامپوزیت هیچ تأثیری در شکل مشخصه ذاتی BiOBr ندارد. همانطور که در شکل نشان داده شده است، از آنجا که مقدار نانو ذرات Ag در نانوکامپوزیت BiOBr/Ag بسیار کم است، سیگنال‌های رامان برای نانو ذرات Ag روی بستر BiOBr ضعیف است، و برخی از سیگنال‌های مشخصه رامان نشان داده نمی‌شوند. همچنین شدت پیک‌ها برای BiOBr بسیار کاهش می‌یابد. مطابق شکل حضور پورفیرین در طیف رامان BiOBr تأثیری ندارد، تنها شدت انتشار نانوکامپوزیت‌ها به دلیل نوترکیبی ضعیف جفت‌های $e^{-}-h^{+}$ به منظور افزایش راندمان نوری کاهش یافت. پیک‌های BiOBr در طیف رامان $\text{BiOBr}/\text{Ag}@TCPP$ و $\text{BiOBr}/\text{Ag}@SnTCPP$ مشاهده می‌شود.



شکل ۶- طیف رامان ترکیب BiOBr و نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag ، $\text{BiOBr}/\text{Ag}@TCPP$ و $\text{BiOBr}/\text{Ag}@SnTCPP$

۳-۲- بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌ها در تخریب نوری آلاینده

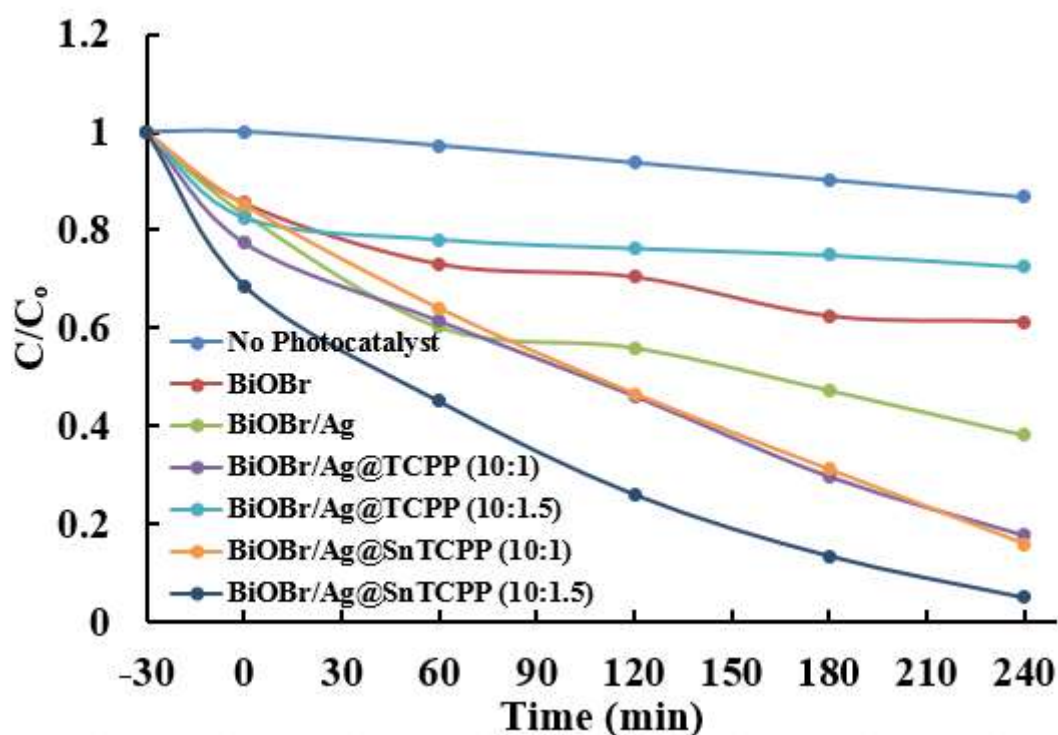
عملکرد فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag ، $\text{BiOBr}/\text{Ag}@TCPP$ و $\text{BiOBr}/\text{Ag}@SnTCPP$ با تخریب نوری MO تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. در این واکنش ابتدا محلول آلاینده با غلظت 10 ppm تهیه شده است. 50 میلی‌لیتر محلول آلاینده را به همراه فتوکاتالیزور با غلظت 0.6 گرم بر لیتر به داخل ظرف واکنش منتقل شده است. لامپ مورد استفاده به منظور تأمین نور مرئی، LED با توان 5 W بود. به منظور سنجش میزان رنگ جذب شده بر روی کاتالیزور و هم چنین ایجاد تعادل جذب-واجذب بین رنگ و فتوکاتالیزور، سوسپانسیون به مدت 30 دقیقه در تاریکی هم زده می‌شود. پس از این مرحله نوردهی آغاز می‌شود و در فواصل زمانی 60 دقیقه، از سوسپانسیون‌ها به مقدار 3 میلی‌لیتر نمونه برداری شده، سپس جذب نمونه‌ها از طریق دستگاه طیف سنجی UV-Visible اندازه‌گیری می‌شود.

برای مقایسه، ما به طور جداگانه مطالعات فتوکاتالیزوری را برای ترکیبات مورد مطالعه در زیر تابش نور مرئی طراحی کردیم، نتایج حاصل در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج حاصل از بررسی فتوکاتالیزوری نشان داد که میزان تخریب نوری

نانوکامپوزیت BiOBr/Ag به طور مؤثر پس از حساس سازی با پورفیرین و پورفیرین فلزی افزایش یافته است. در کلیه موارد، بهترین میزان تخریب ۹۵٪ برای نانوکامپوزیت BiOBr/Ag@SnTCPP (۱۰:۱/۵) پس از ۲۴۰ دقیقه تابش بود که بهترین عملکرد و پایداری را داشته است.

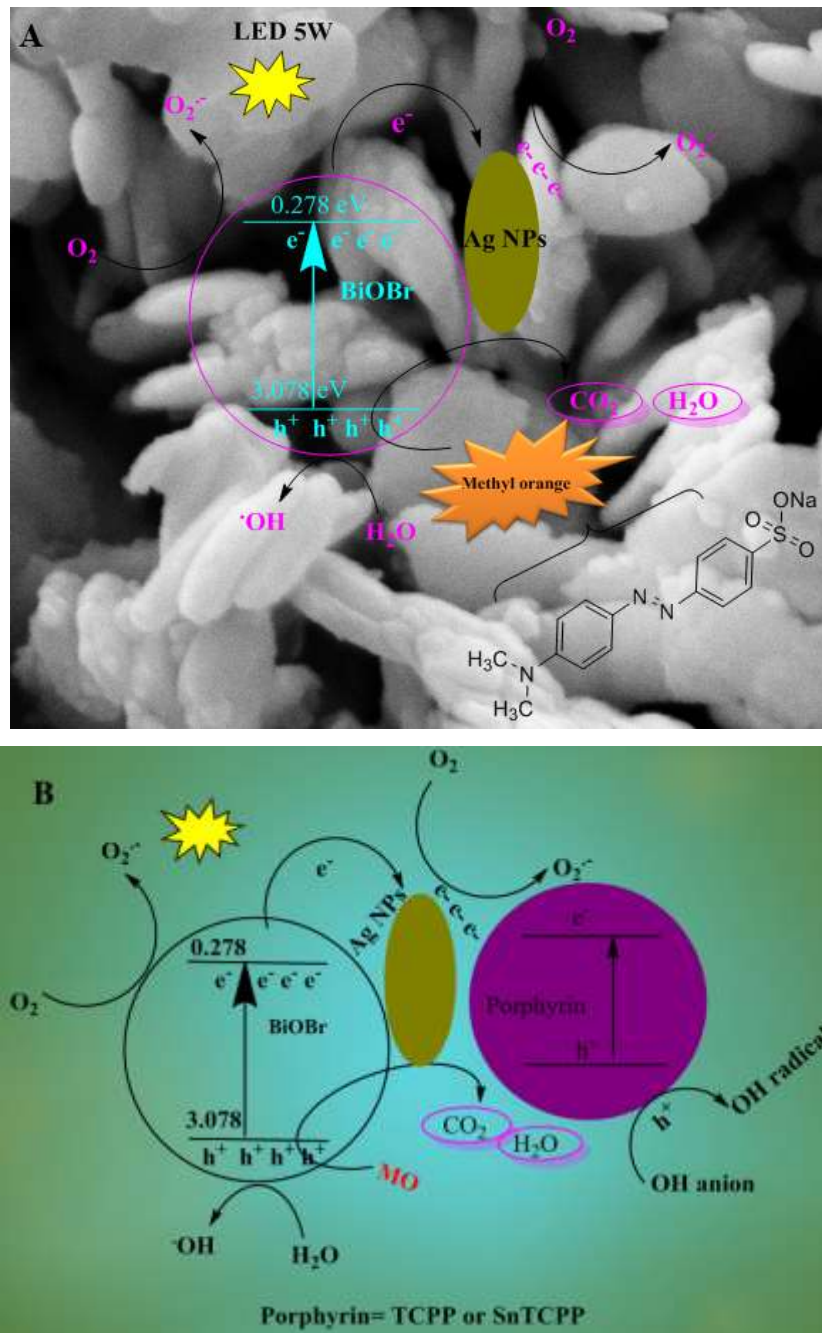
در تخریب نوری MO، پس از ۲۴۰ دقیقه تابش، مشاهده شد که BiOBr/Ag (حدود ۶۳٪) راندمان تخریب بسیار بهتری نسبت به BiOBr (۳۸٪) دارد. بنابراین، BiOBr/Ag میزان فتوکاتالیزوری نسبتاً خوبی را نشان داد، که بیشتر از ۱/۵ برابر از میزان BiOBr بود. حضور نانوذرات Ag می‌تواند تا حد زیادی از نوترکیبی جفت‌های $e^- - h^+$ فتو تولید شده در BiOBr جلوگیری کند، بنابراین، باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری تحت تابش نور مرئی می‌شود. درحالیکه، نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP با نسبت ۱۰:۱ و ۱۰:۱/۵ به ترتیب ۸۰٪ و ۲۷/۵٪ پس از ۲۴۰ دقیقه تخریب کردند. نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@SnTCPP با نسبت ۱۰:۱ و ۱۰:۱/۵ به ترتیب ۸۴٪ و ۹۵٪ پس از ۲۴۰ دقیقه تخریب کردند.

پورفیرین‌ها به دلیل جذب قوی در نور مرئی باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری می‌شوند. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، استفاده از نور مرئی باعث راندمان بالا و فرآیند تخریب نوری بهتر می‌شود. بنابراین، اگر مقدار پورفیرین کم باشد، جذب نور مرئی و فعالیت فتوکاتالیزوری کمتر می‌باشد. همچنین می‌توان گفت که مقدار بیشتر باشد، جذب نور مرئی افزایش می‌یابد. به دلیل اینکه، گروه هیدروکسیل سطح نانوصفحه با پورفیرین واکنش می‌دهد اگر مقدار پورفیرین خیلی زیاد باشد، سطح نانوصفحه-ها پوشانده شده و همچنین، پورفیرین الگومره شده و احتمالاً نور به نانوصفحه نخواهد رسید. بسیاری از عوامل از قبیل توانایی در جذب مولکول‌های آلاینده، توانایی جذب نور در ناحیه مرئی، و میزان جداسازی و انتقال $e^- - h^+$ ‌های ایجاد شده در نور باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP می‌شود. با توجه به نتایج تخریب نوری نانوکامپوزیت حساس شده با پورفیرین فلزی (BiOBr/Ag@SnTCPP) فعالیت فتوکاتالیزوری بهتری در جهت تخریب MO و بالاترین میزان خواص فتوکاتالیزوری تحت تابش نور مرئی نشان می‌دهد. بنابراین کاربرد بالقوه‌ای در مدیریت پساب خواهد داشت.



شکل ۷- تخریب نوری MO توسط فتوکاتالیزورهای سنتر شده تحت تابش نور مرئی

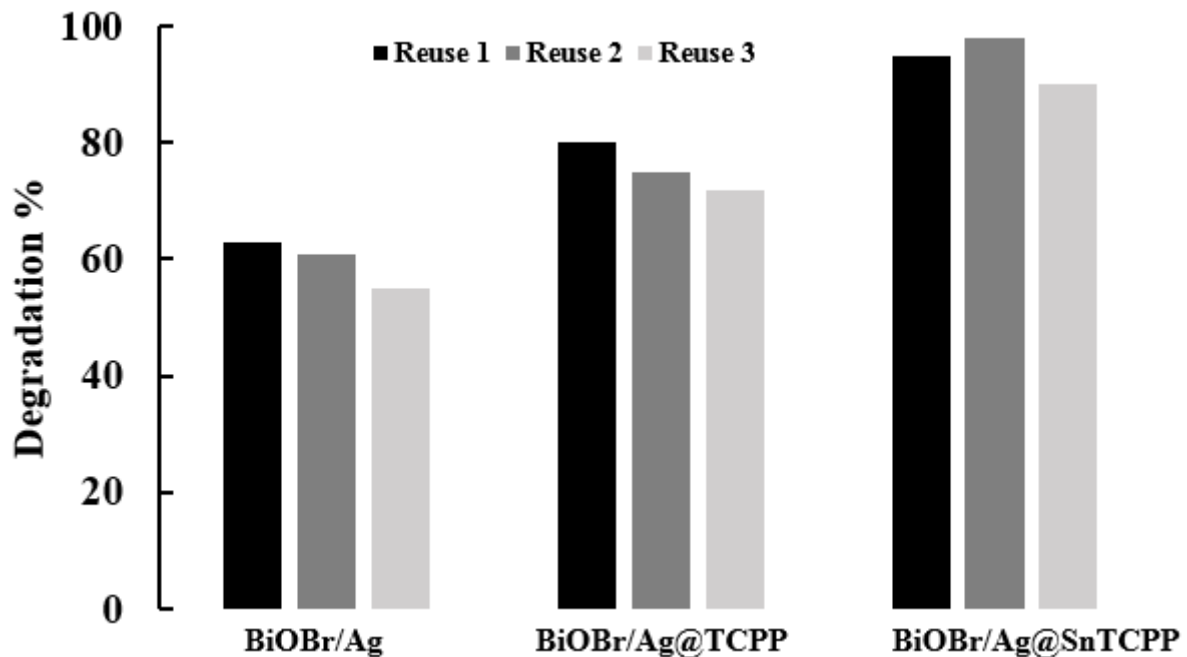
مکانیسم ممکن برای افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری نور مرئی و انتقال بار BiOBr/Ag را می‌توان مطابق با شکل ۸A پیشنهاد کرد. طیف DRS نشان داد که BiOBr/Ag می‌تواند به راحتی تحت تابش نور مرئی تحریک شود. بنابراین، به دلیل تحریک آسان الکترون‌ها در BiOBr از VB به CB تحت تابش نور مرئی، حفره در VB تولید می‌شود. نوترکیبی، با واکنش الکترون‌های فتو تولید شده با مولکول اکسیژن (O_2) موجود در محیط برای تشکیل $O_2^{\cdot-}$ جلوگیری می‌شود که باعث تخریب آلاینده می‌شود. همانطور که در طیف رامان نشان داده شده است، شدت انتشار BiOBr بالاترین است و با بارگذاری Ag شدت پیک‌ها کاهش می‌یابد. الکترون‌های تولید شده توسط نانوصفحه‌های BiOBr می‌توانند به طور مؤثر توسط نانوذرات Ag به دام افتند. بنابراین، در نانوکامپوزیت BiOBr/Ag، انتقال بار بهبود یافته و از نوترکیبی e^-h^+ جلوگیری می‌شود. همچنین الکترون‌های موجود در نانوذرات Ag با O_2 موجود در محیط واکنش داده و $O_2^{\cdot-}$ تولید می‌کند. از طرف دیگر، حفره‌های ناشی از فتو تولید شده بر روی سطح BiOBr با مولکول‌های H_2O موجود در محیط برای تولید رادیکال‌های OH واکنش می‌دهند و باعث تخریب آلاینده می‌شوند.



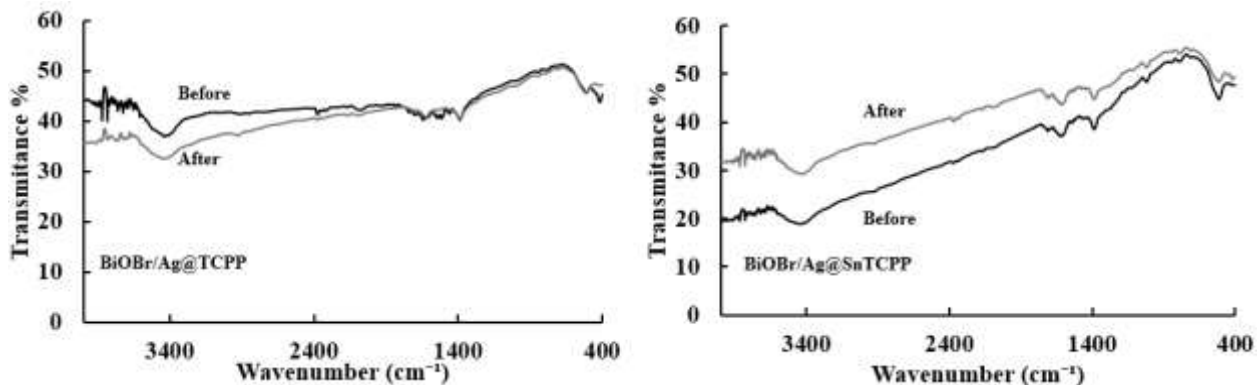
شکل ۸- طرحی از انتقال بار در تخریب فتوکاتالیزوری (A) BiOBr/Ag و (B) BiOBr/Ag حساس شده با ترکیبات پورفیرین
 حساس سازی نانوکامپوزیت BiOBr/Ag با پورفیرین باعث بهبود راندمان فتوکاتالیزوری آن می‌شود. براساس اطلاعات بدست آمده، فرآیند احتمالی انتقال بارها بر روی فتوکاتالیزور BiOBr/Ag@SnTCPP و BiOBr/Ag@TCPP در شکل ۸B ارائه شده است. تحت تابش نور مرئی، BiOBr و پورفیرین هر دو به دلیل شکاف انرژی کم می‌توانند به راحتی جفت‌های e^- تولید کنند. بدلیل اینکه پتانسیل‌های HOMO و LUMO پورفیرین [۴۰ و ۴۲] نسبت به پتانسیل‌های VB و CB نانوصفحه‌های BiOBr منفی‌تر است، الکترون‌های فتو تولید شده از LUMO پورفیرین می‌تواند به CB نانوصفحه BiOBr انتقال یابد، در عین حال، حفره‌های تولید شده از VB نانوصفحه‌های BiOBr به HOMO پورفیرین انتقال می‌یابد. در نتیجه

ممکن است الکترون‌ها روی CB نانوصفحه‌های BiOBr جمع شوند، در حالیکه حفره‌ها روی HOMO پورفیرین، که انتقال و جداسازی حامل‌های بار را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد. نانوذرات Ag بارهای BiOBr و پورفیرین را می‌پذیرد و به عنوان یک پل انتقال بار عمل می‌کند. الکترون‌های موجود در CB نانوصفحه‌های BiOBr می‌توانند به Ag منتقل شوند، و با حفره‌های موجود در HOMO پورفیرین ترکیب شوند. الکترون‌هایی که در اثر تابش نور در LUMO پورفیرین ایجاد شده است می‌توانند پس از واکنش با O_2 موجود در محیط $\text{O}_2^{\cdot-}$ تولید کنند. از طرفی، حفره‌های VB نانوصفحه‌های BiOBr آلاینده آلی را اکسید می‌کنند تا CO_2 و H_2O و یا سایر محصولات را تولید کنند.

استفاده مجدد (بازیابی) از کاتالیزورها موضوع مهمی در واکنش‌های کاتالیزوری است. تشکیل گونه‌های رادیکال عامل مهمی در تخریب آلاینده‌های آلی در فرآیند فتوکاتالیزوری است. با این حال، گونه‌های رادیکال تولید شده همچنین توانایی تخریب مولکول‌های پورفیرین را دارند. حمله اکسیداتیو مولکول پورفیرین توسط گونه‌های رادیکال اغلب مسئول فرآیند تخریب پورفیرین ناشی از نور است که با کاهش در گروه‌های مشخصه پورفیرین در طیف FT-IR ترکیبات مشخص می‌شود. قابلیت بازیابی از فتوکاتالیزورها برای تخریب رنگ MO تحت شرایط واکنش یکسان مورد آزمایش قرار گرفت. همانطور که در شکل ۹ نشان داده شده است، فتوکاتالیزور BiOBr/Ag برای ارزیابی عملکرد آن در یک چرخه جدید از تخریب نوری MO جمع آوری شده است. در آزمایش دوم، میزان تخریب MO کاهش کمتری را نشان داد. فعالیت فتوکاتالیزوری BiOBr/Ag تنها با مقدار کمی (کمتر از ۱۶٪) پس از سه مرتبه بازیابی کاهش یافته است. برای آزمایش پایداری فتوکاتالیزوهای آماده شده در تخریب نوری MO تحت تابش نور مرئی، سه چرخه متوالی مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج پایداری نوری پس از سه بار بازیابی، تغییر کمتری در روند فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP مشاهده شده است. نانوکامپوزیت BiOBr/Ag@TCPP بعد از سه چرخه متوالی از ۸۰٪ تخریب به ۷۲٪ و نانوکامپوزیت BiOBr/Ag@SnTCPP از ۹۵٪ به ۹۰٪ رسیده است که این نشان دهنده پایداری فتوکاتالیزور در فرآیند فتوکاتالیزوری است. به منظور تعیین ثبات و پایداری نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، طیف FT-IR از نانوکامپوزیت‌ها قبل و بعد از فرآیند فتوکاتالیزوری انجام شده است (شکل ۱۰). همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، گروه‌های مشخصه پورفیرین در طیف FT-IR پس از واکنش فتوکاتالیزوری مشاهده می‌شوند. تفاوتی در طیف نانوکامپوزیت‌ها قبل و بعد از واکنش فتوکاتالیزوری وجود ندارد، که نشان می‌دهد پورفیرین نانوکامپوزیت‌ها در واکنش فتوکاتالیزوری تجزیه نمی‌شود، و ساختار نانوکامپوزیت‌ها پس از اتمام واکنش فتوکاتالیزوری بدون تغییر می‌باشد.



شکل ۹- بازیابی نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag، BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP در تخریب نوری MO



شکل ۱۰- پایداری نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP در تخریب نوری MO

۴- نتیجه گیری

در مطالعه حاضر، فتوکاتالیزورهای BiOBr/Ag، BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP با یک روش ساده با موفقیت طراحی و سنتز شدند. این فتوکاتالیزورها با استفاده از روش‌های طیف سنجی شناسایی شدند. فعالیت فتوکاتالیزوری ترکیبات سنتز شده برای تخریب MO تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. وجود Ag می‌تواند باعث کاهش شکاف انرژی BiOBr و افزایش جذب در محدوده نور مرئی شود. علاوه بر این، نانوذرات Ag می‌توانند به عنوان تله‌های الکترونی برای بهبود جداسازی e^-h^+ عمل کرده و سرعت نوترکیبی جفت‌های e^-h^+ را کاهش دهند، و سپس بازده فتوکاتالیزوری را افزایش دهند. به منظور بهره‌برداری بهینه از نور مرئی، در این گزارش نانوکامپوزیت BiOBr/Ag تهیه شده با مقدار بهینه Ag برای اولین بار با ترکیبات پورفیرین و کمپلکس فلزی آن حساس شد که پورفیرین به عنوان جاذب نور و عامل تزریق الکترون عمل

می‌نماید. این ترکیب به واسطه نوارهای قوی در طیف UV-Vis، قادر به جذب قوی نور و برانگیختگی بوده و الکترون تهییج شده، به نیمه‌هادی منتقل می‌شود. بنابراین، BiOBr/Ag@SnTCPP بالاترین فعالیت نوری در بین نمونه‌های حساس شده نوری داشته است که ۲/۵ برابر نانوصفحه‌های BiOBr است. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که فتوکاتالیزور می‌تواند به طور مؤثر جدایی جفت‌های e^-h^+ را تقویت کند.

۵-مراجع

- [1] C.E. Diaz-Uribe, W.A. Vallejo and J. Miranda, *J. Photochem. Photobiol. A* **294** (2014) 75.
- [2] C. Diaz-Uribe, W. Vallejo and W. Ramos, *Appl. Surf. Sci.* **319** (2014) 121.
- [3] R. Rahimi, M. Yaghoubi-Berijani, S. Zargari, M. Rabbani and S. Shariatinia, *Res. Chem. Intermed.* **42** (2016) 4697.
- [4] Q. Wang, J. Hui, J. Li, Y. Cai, S. Yin, F. Wang and B. Su, *Appl. Surf. Sci.* **283** (2013) 577.
- [5] R. Mohammadzadeh kakhki, F. Entezari and A. Niknahad, *J. of Applied Chemistry*. in Persian. **15(54)** (2020) 113.
- [6] X. Meng and Z. Zhang, *J. Mol. Catal. Chem.* **423** (2016) 533.
- [7] K. Wenderich and G. Mul, *Chem. Rev.* **116** (2016) 14587.
- [8] X. Meng, Z. Li, J. Chen, H. Xie and Z. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **433** (2018) 76.
- [9] Y. Wu, F. Xu, D. Guo, Z. Gao, D. Wu and K. Jiang, *Appl. Surf. Sci.* **274** (2013) 39.
- [10] Y. Guo, J. Zhang, D. Zhou and S. Dong, *J. Mol. Liq.* **262** (2018)194.
- [11] A. Haghghi Asl, A. Ahmadpour and N. Fallah, *J. of Applied Chemistry*. in Persian. **12(42)** (2017) 253.
- [12] H. Cui, Y. Zhou, J. Mei, Z. Li, S. Xu and C. Yao, *J. Phys. Chem. Solids.* **112** (2018) 80.
- [13] S. L. Wang, L. L. Wang, W. H. Ma, D. M. Johnson, Y. F. Fang, M. K. Jia and Y. P. Huang, *Chem. Eng. J.* **259** (2015) 410.
- [14] Y. I. Choi, K. H. Jeon, H. S. Kim, J. H. Lee, S. J. Park, J. E. Roh, M. M. Khan and Y. Sohn, *Sep. Purif. Technol.* **160** (2016) 28.
- [15] P. Yan, L. Xu, D. Jiang, H. Li, J. Xia, Q. Zhang, M. Hua and H. Li, *Electrochim. Acta.* **259** (2018) 873.
- [16] L. Ye, Y. Su, X. Jin, H. Xie and C. Zhang, *Environ. Sci.: Nano.* **1(2)** (2014) 90.
- [17] C. Xu, H. Wu and F. L. Gu, *J. Hazard. Mater.* **275** (2014) 185.
- [18] H. Zhang, L. Liu and Z. Zhou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14(3)** (2012) 1286.
- [19] H. Patnam, L. K. Bharat, S. K. Hussain and J. S. Yu, *J. Alloys Compd.* **763** (2018) 478.
- [20] S. Song, W. Gao, X. Wang, X. Li, D. Liu, Y. Xing and H. Zhang, *Dalton Trans.* **41(34)** (2012)10472.
- [21] S. Qu, Y. Xiong and J. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.* **527** (2018) 78.
- [22] Q. L. Yuan, Y. Zhang, H. Y. Yin, Q. L. Nie and W. W. Wu, *J. Exp. Nanosci.* **11(5)** (2016) 359.

- [23] J. C. Cano-Franco, and M. Álvarez-Láinez, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **90** (2019) 190.
- [24] S. Paudel, P. R. Adhikari, O. P. Upadhyay, G. C. Kaphle and A. Srivastava, *J. Inst. Sci. Technol.* **22(2)** (2018) 63.
- [25] S. Garg, M. Yadav, A. Chandra, S. Sapra, S. Gahlawat, P. Ingole, M. Todea, E. Bardos, Z. Pap and K. Hernadi, *Materials.* **11(8)** (2018) 1273.
- [26] J. Liu, Y.Z. Fan, X. Li, Z. Wei, Y.W. Xu, L. Zhang and C.Y. Su, *Appl. Catal. B* **231** (2018) 173.
- [27] S. Mei, J. Gao, Y. Zhang, J. Yang, Y. Wu, X. Wang, R. Zhao, X. Zhai, C. Hao, R. Li and J. Yan, *J. colloid interface sci.* **506** (2017) 58.
- [28] R. Rahimi, S. Shariatinia, S. Zargari, M. Yaghoubi-berijani, A. Ghaffarinejad and Z.S. Shojaie, *RSC Adv.* **5(58)** (2015) 46624.
- [29] R.X. Wang, J.J. Fan, Y.J. Fan, J.P. Zhong, L. Wang, S.G. Sun and X.C. Shen, *Nanoscale.* **6(24)** (2014)14999.
- [30] M. Yao, Y. Meng, X. Mao, X. Ning, Z. Zhang, D. Shan, J. Chen and X. Lu, *Electrochim. Acta.* **282** (2018) 575.
- [31] R. Saraf, C. Shivakumara, S. Behera, N. Dhananjaya and H. Nagabhushana, *RSC Adv.* **5(12)** (2015) 9241
- [32] A., Esmaeili and M. H. Entezari, *RSC Adv.* **5** (2015) 97027.
- [33] M. Yaghoubi-berijani, B. Bahramian and S. Zargari, *Res. Chem. Intermed.* **46** (2020) 197.
- [34] L. Zhang, Z. Wu, L. Chen, L. Zhang, X. Li, H. Xu, H. Wang and G. Zhu, *Solid State Sci.* **52** (2016) 42.
- [35] J. Cao, B. Xu, H. Lin, B. Luo, S. Chen, *Chem. Eng. J.* **185** (2012) 91.
- [36] S. Yao, R. Zheng, R. Li, Y. Chen, X. Zhou, J. Luo, *J. Taiwan Inst. chem. Eng.* **100** (2019) 186.
- [37] Y. T. Prabhu, K. V. Rao, V. S. S. Kumar, B. S. Kumari, *World J. Nano Sci. Eng.* **4** (2014) 21.
- [38] A. B. Andrade, N. S. Ferreira, M. E. Valerio, *RSC Adv.* **7(43)** (2017) 26839.
- [39] Y. C. Yao, X. R. Dai, X. Y. Hu, S. Z. Huang and Z. Jin, *Appl. Surf. Sci.* **387** (2016) 469.
- [40] R. Rahimi, S. Zargari, A. Ghaffarinejad and A. Morsali, *Environ. Prog. Sustainable Energy.* **35(3)** (2016) 642.
- [41] H. Cui, Y. Zhou, J. Mei, Z. Li, S. Xu and C. Yao, *J. Phys. Chem. Solids.* **112** (2018) 80.
- [42] S. Zargari, R. Rahimi, A. Ghaffarinejad, and A. Morsali, *J. Colloid Interface Sci.* **466** (2016) 310.

