

## بررسی خاصیت فتوکاتالیستی ZIF-8 نهش داده شده بر پایه نانولوله های دی اکسید

### تیتانیوم در حذف آلاینده های آبی

سعیده پیروزی، بهاره تنهائی\*، علی آیتی، مهدی نیکنام شاهرک، مجتبی ساعی مقدم

دانشگاه صنعتی قوچان، دانشکده مهندسی شیمی، قوچان، ایران

تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۳/۲۵

تاریخ تصحیح: ۰۰/۰۳/۲۲

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۱/۲۴

#### چکیده

در این پژوهش به بررسی بهبود رفتار فتوکاتالیستی ZIF-8 به عنوان یکی از مهم ترین ساختارهای خانواده چارچوب آلی-فلزی، با نهش بر روی نانولوله های  $TiO_2$  پرداخته و از آن به عنوان فتوکاتالیست هیبریدی در حذف آلاینده رنگی متیل اورنژ از محیط آبی استفاده شده است. نانوساختار تهیه شده توسط آنالیزهای مختلف  $SEM$ ,  $BET$ ,  $EDX$ ,  $TEM$ ,  $XRD$  و  $FTIR$  مورد شناسایی قرار گرفته که نتایج آن ها نشان از سنتز ساختارهایی کریستالی با مورفولوژی کروی دارد. همچنین ساختار مزو/ماکرو حفره با حفراتی شکاف مانند از بررسی نتایج حاصل از  $SEM$  و  $BET$  بدست آمده است. رفتار فتوکاتالیستی این ساختارها تحت تابش اشعه فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. جهت بهینه سازی فرآیند تخریب، اثر پارامترهای مختلف از جمله  $pH$  محلول، غلظت فتوکاتالیست بعلاوه مکانیسم پیشنهادی جهت تخریب مواد نیز مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان می دهند که پس از ۶۰ دقیقه تابش فرابنفش، راندمان ۸۶٪ را برای حذف متیل اورنژ توسط  $ZIF-8/TiO_2$  در  $pH = 7$  و غلظت فتوکاتالیست  $0.5 \text{ g/lit}$  بدست داده است.

کلمات کلیدی: چارچوب آلی-فلزی، فتوکاتالیست،  $ZIF-8$ ،  $ZIF-8/TiO_2$ ،  $TiO_2$ ، متیل اورنژ.

#### ۱-مقدمه

در سال های اخیر آلودگی محیط زیست و کمبود انرژی مشکلات عمده ای را برای دنیای مدرن به وجود آورده است. استفاده از واکنش های فتوکاتالیستی به عنوان یک روش موثر و سازگار با محیط زیست برای کاهش آن مورد استفاده قرار گرفته است. در این بین استفاده از چارچوب های آلی-فلزی (MOFs)، با توجه به خواص فیزیکوشیمیایی جذاب آنها، از جمله سطح ویژه بالا، مراکز فعال همگن و عملکرد قابل تنظیم، به عنوان فتوکاتالیست ناهمگن برای تخریب آلاینده های آبی، تولید هیدروژن و کاهش CO مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته اند [۱].

چارچوب های آلی-فلزی، موادی با تنوع ساختاری بسیار زیاد هستند که در آنها مراکز فلزی (کاتیون های فلزی یا خوشه های اکسید فلزی) توسط واحدهای آلی (لیگاندهای دو، سه و یا حتی چهار دندانه ای مانند آمین ها، ایمیدازولات ها و کربوکسیلات ها) در قالب شبکه های سه بعدی به یکدیگر متصل شده اند [۲]. این مواد از دو جزء اصلی یک یون فلزی و یک لیگاند آلی به عنوان اتصال دهنده تشکیل شده که انتخاب فلز و لیگاند بر روی ساختار و خواص چارچوب آلی-فلزی تاثیر بسزایی دارد [۳]. چارچوب-های آلی-فلزی دارای دانسیته کم، ظرفیت جذب سطحی، مساحت سطح ویژه فوق العاده زیاد، حجم زیاد، تخلخل بالا، سنتر آسان و پایداری حرارتی بالا هستند که به اهمیت بالای آنها منجر شده [۴] و کاربردهای متنوعی را در زمینه های مختلف از قبیل فرایندهای جداسازی [۵، ۶]، ذخیره سازی هیدروژن [۷]، کاتالیست [۸، ۹]، رهاسازی دارو [۱۰]، ترسیب کربن [۱۱] و ... ایجاد نموده است.

در بسیاری از تحقیقات، برخی از MOF ها خواص نیمه هادی را نشان داده و با توجه به تخلخل فوق العاده زیاد و چارچوب باز آنها به عنوان فوتوکاتالیست در واکنش های مختلف و حذف آلاینده آبی توجه بسیاری را به خود جلب نموده اند [۱۲، ۱۳]. البته در بسیاری از تحقیقات، استفاده از MOF های خالص به بازدهی نامطلوب منجر شده است. در همین حال، ترکیب MOF ها با سایر مواد یک استراتژی موثر برای افزایش عملکرد MOF ها است [۱۴]. به طور خاص، اتصال MOF ها با مواد نیمه هادی یک روش عملی برای ارتقا فعالیت فتوکاتالیستی آنها از طریق افزایش جداسازی و انتقال حامل های بار ایجاد شده تحت نور است. برخی از ساختارهای ناهمگون از MOF ها و مواد نیمه هادی مانند  $Ag_3PO_4/MIL-53(Fe)$  [۱۵]،  $BiOI / NH_2-MIL-125$  [۱۶] و  $MIL-53(Al)/ZnO$  [۱۷] می باشند که خاصیت فتوکاتالیستی در آنها تقویت شده است.

در این بین، با توجه به خاصیت منحصر بفرد فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم [۱۸، ۱۹]، ترکیب آنها با MOF های مختلف نظر بسیاری از محققان را به خود جلب نموده است که از آن جمله می توان به بازیابی تتراسایکین [۲۰]، تولید فتوکاتالیستی  $H_2$  [۲۱]، حفاظت های فتوکاتالیستی در برابر خوردگی [۱۴] و تقویت جدایی جفت های  $e^- / h^+$  در طی فرآیند فتوکاتالیستی [۲۲]، استری شدن اسید اولئیک در حضور اتانول [۲۳] و ایجاد رسوب درجا بر روی پارچه [۲۴] اشاره نمود. همچنین از ترکیب و هم افزایی  $TiO_2$  و چارچوب های آلی فلزی جهت تخریب فتوکاتالیستی آلاینده های آلی در فاز آبی با کارایی نیز استفاده شده و کارایی بالایی برای آنها گزارش شده است. به عنوان مثال رفتار فتوکاتالیستی  $ZIF-8/TiO_2$  برای تخریب  $Cr(IV)$  [۲۵]، متیلن بلو<sup>۱</sup> [۲۶] و رودامین بی<sup>۲</sup> [۲۷]،  $g-AgI@TiO_2/UlO-66-NH_2$  جهت تخریب فتوکاتالیستی رودامین بی [۲۸] و چارچوب های آلی-فلزی  $Salicylaldehyde-NH_2-MIL-101(Cr)/TiO_2$  [۲۸] و  $TiO_2@MIL-100(Fe)$  [۲۹] برای تخریب متیلن بلو مورد مطالعه قرار گرفته اند.

<sup>1</sup> Methylene blue

<sup>2</sup> Rhodamine-B

ساختارهای مختلف  $TiO_2$  رفتارهای فتوکاتالیستی متفاوتی از خود نشان می دهند [۳۰-۳۳]. به عنوان مثال، نانولوله های دی اکسید تیتانیوم خاصیت فتوکاتالیستی به مراتب بالاتری نسبت به ساختار توده ای آن از خود نشان داده اند [۳۴، ۳۵]. علیرغم رفتار فتوکاتالیستی بهتر نانولوله های  $TiO_2$ ، گزارش های محدودی از ترکیب این نانولوله ها و چارچوب های آلی-فلزی گزارش شده است [۳۶-۳۸]. در پژوهش حاضر، برای اولین بار به مطالعه ساختار و خواص ترکیب چارچوب آلی فلزی ZIF-8 و نانولوله های  $TiO_2$  پرداخته شده است. تاثیر هم افزایی آن ها بر رفتار فتوکاتالیستی آن در حذف آلاینده آلی متیل اورانژ، به عنوان یک رنگ آزیونی که به طور گسترده ای در صنایع نساجی، کاغذ، رنگ، چاپ، چرم، مواد غذایی و لوازم آرایشی استفاده می شود (شماتیک ۱) [۳۹]، تحت تابش نور فرابنفش بررسی گردیده است. به دلیل پایداری شیمیایی بالا، متیل اورانژ به راحتی توسط میکروارگانیسم تخریب نمی شود و برای مدت طولانی در محیط باقی می ماند و می تواند باعث سوزش چشم و پوست، حالت تهوع، اسهال و تحریک دستگاه تنفسی شود و گزارش هایی مبنی بر خاصیت جهش زاوی و سرطان زاوی آن ارائه شده است [۳۹]. همچنین تاثیر پارامترهای زمان، غلظت آلاینده و pH بر واکنش فتوکاتالیستی در حضور ZIF-8/ $TiO_2$  بررسی گردیده است.



شماتیک ۱- ساختار شیمیایی ماده رنگی متیل اورانژ

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاههای مورد استفاده

۲-متیل ایمیدازول<sup>۱</sup> با خلوص بالای ۹۹ درصد، نیترات روی<sup>۲</sup> با خلوص ۹۸ درصد و متانول<sup>۳</sup> از شرکت مرک خریداری شده است. همچنین تیتانیوم اکساید<sup>۴</sup> P25 با خلوص ۹۹ درصد و آلاینده رنگی متیل اورانژ از شرکت سیگما آلدریج خریداری شده است. تجهیزات مورد استفاده برای تعیین مشخصه نانوساختار تهیه شده، عبارتند از: میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) Tescan/MIRA FEG-SEM ساخت جمهوری چک (WD:۴/۷۶mm، Det:InBeam و BI:۷)، طیف سنج پراش اشعه ایکس (XRD) PW1730, PHILIPS ساخت هلند (ولتاژ شتاب دهنده<sup>۵</sup>: ۱۵ kV، جریان پرتو<sup>۶</sup>: ۵۰۰ pA، بزرگنمایی: ۵۰۰۰ و زمان زنده<sup>۷</sup>: ۱۵ ثانیه)، دستگاه تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) Thermo Nicolet Avatar ساخت آلمان، دستگاه اندازه گیری

<sup>1</sup> 2-Methylimidazole

<sup>2</sup> Zinc nitrate hexahydrate

<sup>3</sup> Methanol

<sup>4</sup> Titanium(IV) oxide

<sup>5</sup> Accelerating Voltage

<sup>6</sup> Beam Current

<sup>7</sup> Live Time

تخلخل سنجی جذب و واجذب (BET) ، BELSORP- mini II ساخت ژاپن در دمای ۷۷ کلوین و فشار بخار اشباع ۸۸ kPa برای گاز نیتروژن، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ، Philips - Efficia CM120 ساخت هلند ، دستگاه اسپکتروفتومتر یا طیف سنج مرئی فرابنفش (UV- Visible) Evolution201، ساخت آمریکا.

## ۲-۲- روش های تهیه و ساخت

### ۲-۲-۱- روش تهیه ZIF-8/TiO<sub>2</sub>

در این پژوهش، ZIF-8 با استفاده از روش گزارش شده در مطالعات قبلی تهیه شده است [۴۰]. به منظور تهیه نانوساختار ZIF-8/TiO<sub>2</sub>، ۵ گرم از نانوتیوب های TiO<sub>2</sub> را به همراه ۰/۷۳ گرم نمک Zn داخل بشر حاوی ۵۰ میلی لیتر متانول ریخته و به مدت یک ساعت روی همزن مغناطیسی هم زده می شود. سپس محلول حاوی ۱/۶۲ گرم ۲- متیل ایمیدازول و ۵۰ میلی لیتر متانول را که به مدت ده دقیقه هم زده شده است، به مخلوط درون بشر افزوده می گردد. بعد از مدت یک ساعت هم زدن مجدد، محلول در حالت سکون رها شده تا ته نشین شود. فاز بالایی تخلیه و جامد باقیمانده با آب مقطر و سه مرتبه با متانول شستشو داده می شود. جهت جداسازی فاز جامد در مراحل شستشو از سانتریفیوژ (۱۰۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۸ دقیقه) استفاده شده است. محصول نهایی (ZIF-8/TiO<sub>2</sub>) به مدت ۱۲ ساعت داخل آون ۶۰ درجه سانتی گراد خشک و سپس جمع آوری گردیده است.

### ۲-۳- آزمایشات فتوکاتالیستی

برای بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نانوساختار های تهیه شده، از محلول مادر متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰۰ ppm استفاده که جهت تهیه محلول های مورد استفاده رقیق شده است. برای این منظور ۲۰ میلی لیتر محلول ۱۰ ppm از آلاینده مورد نظر تهیه شده و pH آن ها به کمک محلول های HCl (۰/۱ مولار) و NaOH (۰/۱ مولار) در مقادیر مورد نظر تنظیم شده است. سپس مقداری از فتوکاتالیست به آن اضافه می گردد. محلول جهت رسیدن به حالت تعادل به مدت نیم ساعت در محیط تاریک هم زده شده و سپس به اتاقکی تحت تابش نور فرابنفش قرار داده شود. محلول درحالی که روی همزن قرار دارد، به مدت یک ساعت تحت نور فرابنفش قرار گرفته و هر ۱۵ دقیقه نمونه برداری از آن انجام می شود. فتوکاتالیست مورد استفاده توسط سانتریفیوژ از نمونه جمع آوری شده، جدا و محلول باقیمانده جهت تعیین غلظت آلاینده توسط اسپکتروفتومتر UV آنالیز می گردد.

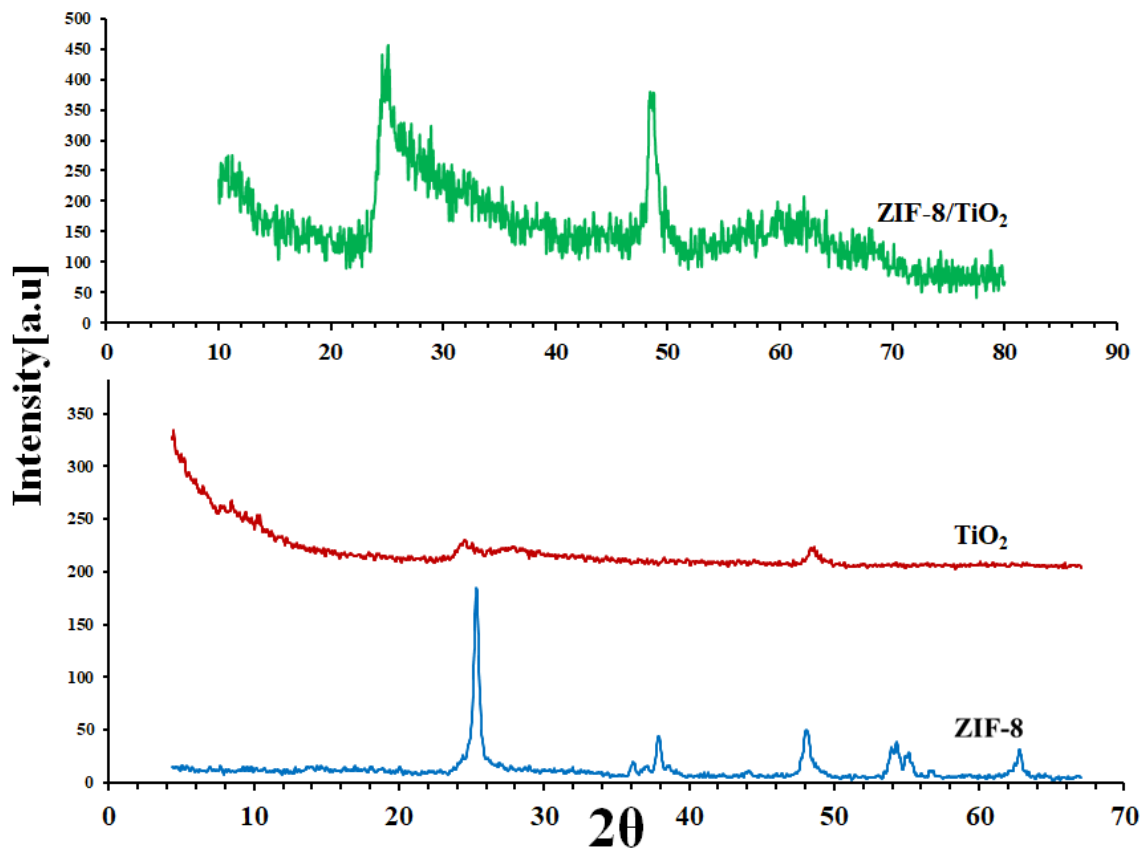
## ۳- بحث و نتیجه گیری

### ۳-۱- بررسی ساختاری نانو ساختارهای تولید شده

#### ۳-۱-۱- شناسایی فاز و الگوی کریستالیزاسیون با استفاده از یافته های XRD

به منظور اطمینان از تشکیل ZIF-8/TiO<sub>2</sub> طیف های XRD مربوط به این مواد مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱ طیف های مربوط به ZIF-8/TiO<sub>2</sub>، TiO<sub>2</sub> و ZIF-8 را نشان می دهند. همان طور که در طیف مربوط به ZIF-8 مشاهده می شود، پیک های موجود

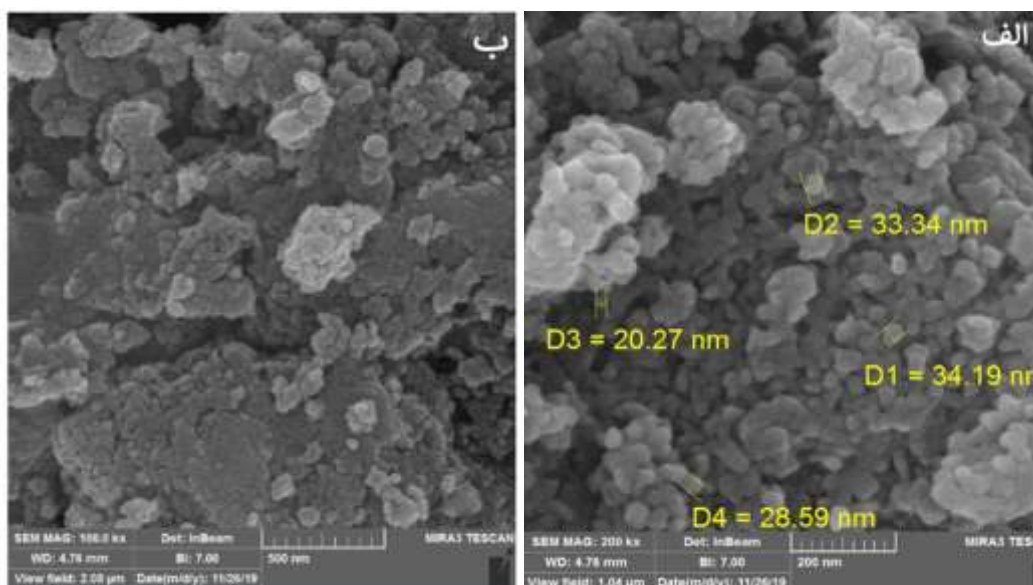
در زاویه‌های  $7/38$ ،  $10/42$ ،  $12/77$ ،  $14/75$ ،  $16/5$ ،  $18/08$  و  $19/53$  درجه مربوط به بازتاب‌های  $(011)$ ،  $(002)$ ،  $(112)$ ،  $(022)$ ،  $(013)$ ،  $(222)$  و  $(123)$  در ساختار ZIF-8 می‌باشند. نانو تیوب‌های  $\text{TiO}_2$  در شکل ۱ در فاز آنا تاژ در تهیه نانو ساختار ZIF- $\text{TiO}_2$  استفاده شده که پیک‌هایی در زاویه‌های  $5$ ،  $25$  و  $58$  درجه در طیف آن مشاهده می‌شود. لذا با بررسی طیف XRD نانو ساختار ZIF-8/ $\text{TiO}_2$  به طور واضح می‌توان به تشکیل موفقیت‌آمیز ZIF-8 بر روی نانو تیوب‌های  $\text{TiO}_2$  پی برد. همانطور که در این طیف مشاهده می‌شود، پیک‌های موجود در زاویه‌های  $10/42$ ،  $12/77$ ،  $14/75$ ،  $16/5$ ،  $18/08$ ،  $19/53$  درجه نشان دهنده ساختار ZIF-8 و پیک  $25$  درجه مربوط به نانو تیوب‌های  $\text{TiO}_2$  می‌باشد.



شکل ۱- نمودار XRD مربوط به  $\text{ZIF-8/TiO}_2$ ،  $\text{ZIF-8}$  و  $\text{TiO}_2$

### ۲-۱-۳- بررسی مورفولوژی با استفاده از تصاویر SEM

به منظور بررسی حدودی اندازه و شکل ذرات مواد نانو ساختار سنتز شده آنالیز SEM بر روی آنها انجام شد. شکل ۲ نتایج حاصل از این آنالیز را نشان می‌دهد. شکل ۲ تصاویر SEM نانو ساختار سنتز شده  $\text{ZIF-8/TiO}_2$  با بزرگنمایی‌های مختلف را نشان می‌دهند. همانطور که مشاهده می‌شود، ذرات  $\text{ZIF-8/TiO}_2$  دارای ساختار کروی شکل و اندازه ذرات بین  $20$ - $40$  نانومتر می‌باشد.



شکل ۲- تصویر SEM نمونه ZIF-8/TiO<sub>2</sub> (الف) بزرگنمایی ۲۰۰ kx (ب) بزرگنمایی ۱۰۰ kx

### ۳-۱-۳- بررسی طیف‌های آنالیزی EDX

برای بررسی تجزیه و تحلیل عنصری نانوساختار ZIF-8/TiO<sub>2</sub> از آنالیز EDX استفاده شده که نتایج آنها در جدول ۱ ارائه گردیده است. این طیف حضور عناصر شیمیایی اصلی O, C, Zn, N, Ti در این نانوساختار اثبات می‌کند.

جدول ۱- درصد وزنی عناصر ZIF-8/TiO<sub>2</sub>

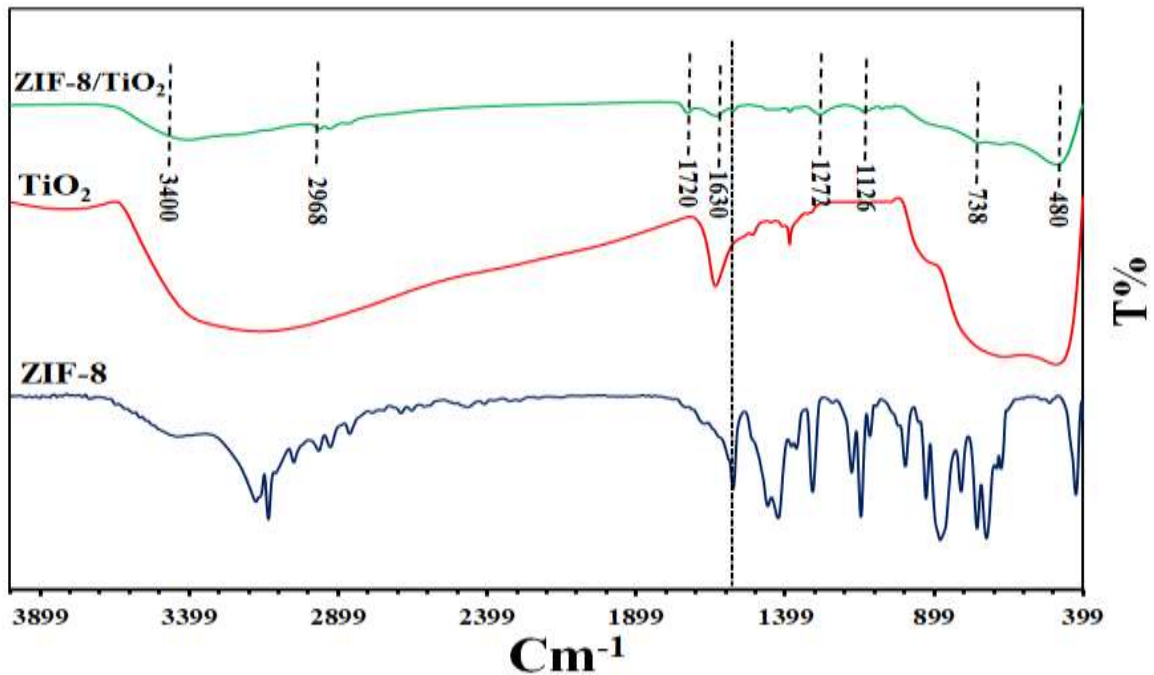
عنصر	درصد وزنی (W/.)
Zn	۴/۰۹
Ti	۲۷/۶۶
O	۴۳/۰۶
N	۱۵/۶۳
C	۹/۵۶

### ۳-۱-۴- بررسی طیف FTIR

استفاده از طیف FTIR یک روش مناسب برای دست‌یافتن به پیوندهای مولکول‌های آلی و گروه‌های عاملی موجود در ترکیب نانوساختار سنتز شده می‌باشد. طیف‌های FTIR مربوط به ZIF-8/TiO<sub>2</sub>، ZIF-8 و TiO<sub>2</sub> در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۳ پیک موجود در ۴۲۱ Cm<sup>-1</sup> برای ZIF-8 نشان دهنده ارتعاش کشش Zn-N [۴۱] و پیک ۴۵۷ Cm<sup>-1</sup> در ساختار TiO<sub>2</sub> نیز متعلق به کشش Ti-O می‌باشد [۴۲] و این دو پیک در طیف ZIF-8/TiO<sub>2</sub> در ۴۸۲ Cm<sup>-1</sup> ادغام و نمایان شده اند. همچنین پیک‌های ۱۵۰۰-۵۰۰ cm<sup>-1</sup> در طیف ZIF-8 مربوط به سیگنال خمیدگی حلقه ایمیدازول<sup>۱</sup> مربوط شده [۴۳] که در طیف مربوط به ZIF-8/TiO<sub>2</sub> نیز قابل مشاهده است. اگرچه شدت این پیک‌ها در طیف ZIF-8/TiO<sub>2</sub> کمتر است که می‌توان آن را احتمالا

<sup>1</sup> imidazole ring

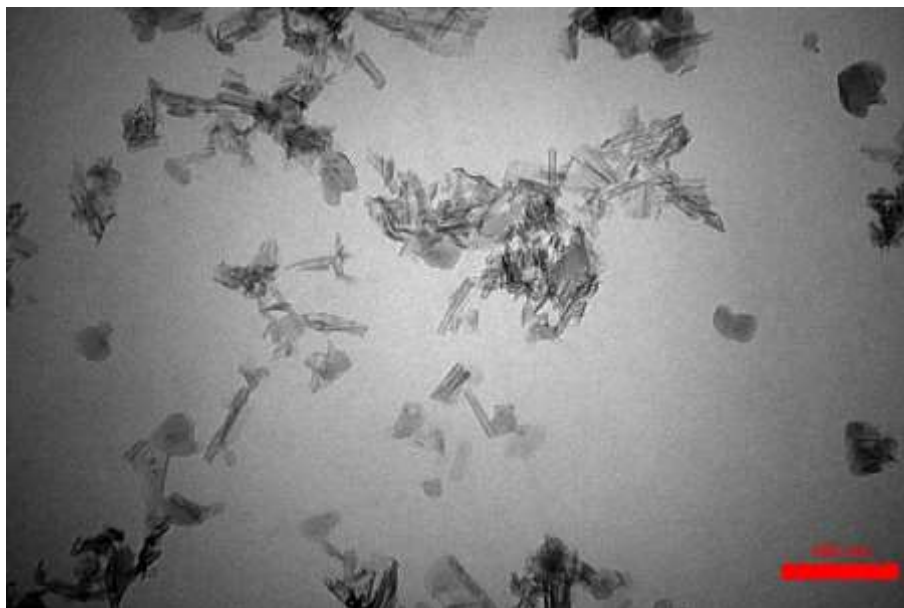
به غلظت پایین ZIF-8 نسبت داد. نوار ارتعاشی در طول موج های  $1636-1631$   $\text{cm}^{-1}$  و  $1541$   $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب نشان دهنده ارتعاش کششی C=C و C=N می باشند [۴۱] و پیک ها در حدود  $2900$   $\text{cm}^{-1}$  (در سمت راست  $3000$ ) مربوط به پیوند آلیفاتیک C-H و در حدود  $3000$   $\text{cm}^{-1}$  (در سمت چپ  $3000$ ) متعلق به ارتعاش کششی آروماتیک C-H است [۴۱]. نتایج FTIR نشان دهنده تشکیل موفقیت آمیز نانو ساختار ZIF-8/TiO<sub>2</sub> می باشند.



شکل ۳- نمودار FTIR مربوط به ZIF-8/TiO<sub>2</sub>، ZIF-8 و TiO<sub>2</sub>

### ۵-۱-۳- بررسی نانو ساختارها توسط تصاویر TEM

برای تعیین دقیق سایز نانو ذرات و ساختار دقیق آن از تصاویر TEM استفاده شده که در شکل ۴ آورده شده اند. همانطور که مشاهده می شود، نانو تیوب های TiO<sub>2</sub> در شکل واضح است. اندازه نانو ذرات بین ۳۰ تا ۶۰ نانومتر نشان داده شده است. همان طور که در تصاویر TEM نشان داده شده است، مشاهده می گردد که نانو ذرات C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> در اطراف ZIF-8 تشکیل شده است و اندازه نانو ذرات طبق تصاویر در محدوده ۲۰ تا ۱۰۰ نانومتر به دست آمده است.



شکل ۴- تصاویر TEM نانو ساختار تولید شده ZIF-8/TiO<sub>2</sub>

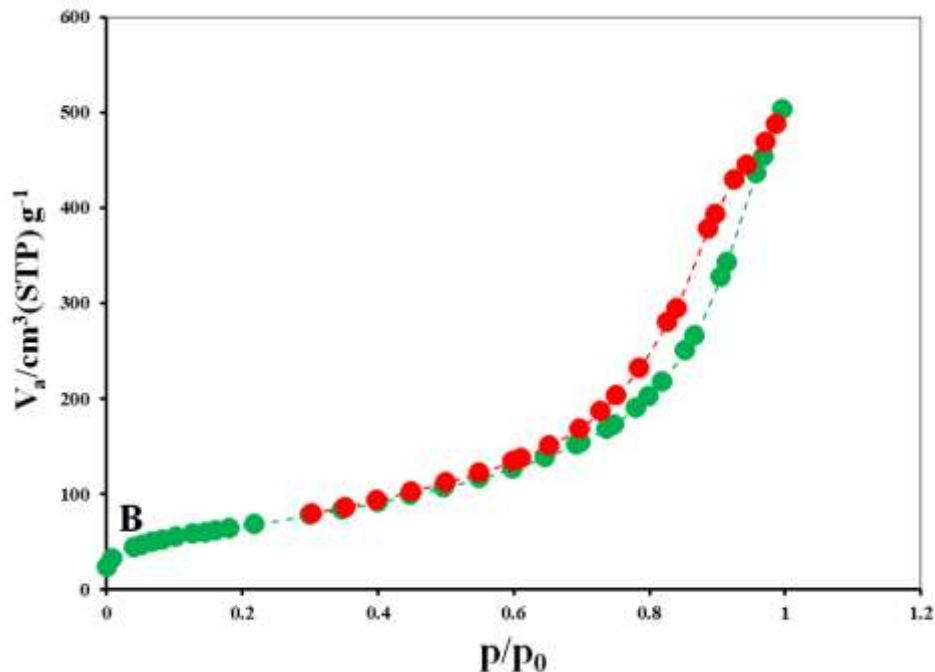
#### ۶-۱-۳- بررسی ویژگی های سطح نانوساختارهای تشکیل شده توسط آنالیز BET

جهت بررسی خواص سطحی نانوساختارهای تهیه شده از آنالیز BET استفاده شده و نتایج به دست آمده در جدول ۲ گزارش شده است. همچنین شکل ۵ منحنی ایزوترم جذب گاز نیتروژن این نانوساختارها را نشان می دهد. با توجه به مقادیر مساحت سطح ویژه، مساحت سطح ویژه ZIF-8/TiO<sub>2</sub> نسبت به ZIF-8 کمتر شده است که می توان آن را ناشی از پوشیده شدن بخشی از سطح ZIF-8 به وسیله TiO<sub>2</sub> دانست. البته نتایج جدول ۲ نشان می دهند که قطر حفره های ZIF-8 در اثر این پیوندها افزایش یافته است. اما اطلاعات حدودی در مورد شکل ظاهری این حفرات را تا حدودی از نمودار جذب و دفع نیتروژن می توان دریافت نمود. نمودار مربوط به ZIF-8/TiO<sub>2</sub> یک ایزوترم نوع دوم (II) با یک حلقه هیستریزس نوع H<sub>3</sub> که این حلقه در بین  $0.3 < P/P_0 < 0.9$  قرار گرفته است. این شکل نمودار نشان می دهد که در  $P/P_0 < 0.8$  جذب نیتروژن به آرامی انجام می شود اما پس از آن این افزایش خیلی سریع اتفاق می افتد. ایزوترم نوع دوم، معمولاً بیانگر موادی با حفرات ماکرو بوده است که جذب آن در چند لایه اتفاق می افتد یا تعداد لایه های جذب در آن نامحدود است. در واقع B نقطه پیچ، نقطه ای است که در آن اولین لایه جذب شونده کامل شده و جذب لایه های بعدی شروع می شود [۴۴]. هیستریزس نوع سوم دارای حفرات غیرسخت، صفحه ای مانند و بریده هستند، بطوریکه محدودیت در جذب در فشارهای نسبی بالا نشان نمی دهد [۴۴].



جدول ۲- نتایج آنالیز BET مربوط به نمونه ها

نمونه	مساحت سطح ویژه ( m <sup>2</sup> /g)	قطر حفره (nm)	حجم حفره (cm <sup>3</sup> /g)
TiO <sub>2</sub>	۴۱۰/۵۵	۲/۷۱	۱/۶۰
ZIF-8	۱۲۸۱	۱/۱۶	۰/۶۸
ZIF-8/ TiO <sub>2</sub>	۲۴۴/۰۹	۱۲/۴۶۸	۰/۷۶۰۸

شکل ۵- نمودار جذب و دفع نیتروژن در دما ۷۷ درجه کلوین بر روی ZIF-8/TiO<sub>2</sub>

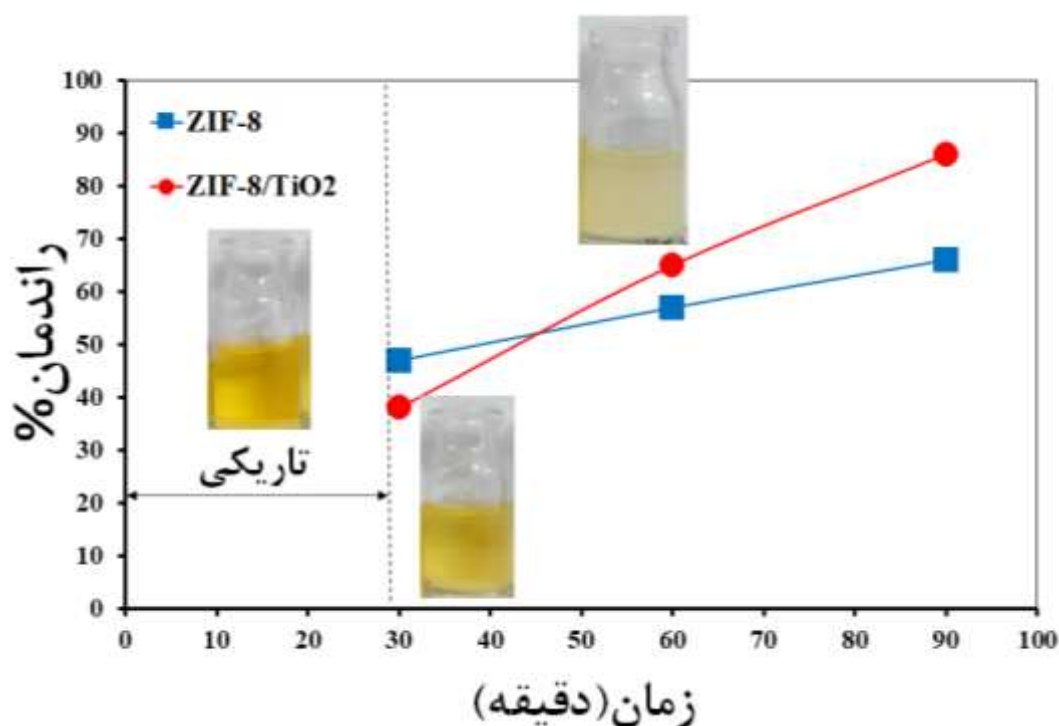
### ۳-۲- بررسی رفتار فتوکاتالیستی ZIF-8/TiO<sub>2</sub> در تخریب آلاینده متیل اورنژ

برای مطالعه رفتار فتوکاتالیستی ZIF-8/TiO<sub>2</sub> آلاینده‌های رنگی متیل اورنژ انتخاب شده است. نتایج حاصل از میزان درصد تخریب نشان داده است که نانوساختار فتوکاتالیست ZIF-8/TiO<sub>2</sub> بسیار مناسبی برای تخریب این آلاینده رنگی می باشد.

#### ۳-۲-۱- بررسی تاثیر نوع فتوکاتالیست بر تخریب آلاینده رنگی متیل اورنژ

اثر فتوکاتالیست بر تخریب MO با غلظت ۱۰ ppm تحت تابش نور فرابنفش مورد بررسی قرار گرفته که نتایج آن در شکل ۶ آورده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، هر چند که مقداری از متیل اورنژ توسط هر دو نوع کاتالیست حذف خواهد شد اما میزان تخریب آلاینده رنگی MO توسط ZIF-8/TiO<sub>2</sub> بسیار بیشتر از ZIF-8 به تنهایی است. بعد از ۳۰ دقیقه تاریکی درصد حذف توسط هر دو نوع کاتالیست حدود ۴۰-۵۰٪ است، که این اتفاق برای ZIF-8 به دلیل تخلخل بالا و مساحت سطح ویژه بالایی (جدول ۴) است که این فتوکاتالیست دارد. اما با شروع نور این درصد حذف افزایش می‌یابد بطوریکه برای ZIF-8/TiO<sub>2</sub> این افزایش با شیب تندتری پیش می‌رود تا به درصد حذف ۹۰٪ بعد از ۹۰ دقیقه خواهد رسید در حالی که در صد حذف توسط ZIF-8 به حدود ۶۰ درصد بعد از این زمان خواهد رسید. همان‌طور که شکل ۶ نشان می‌دهد، ZIF-8 بدترین

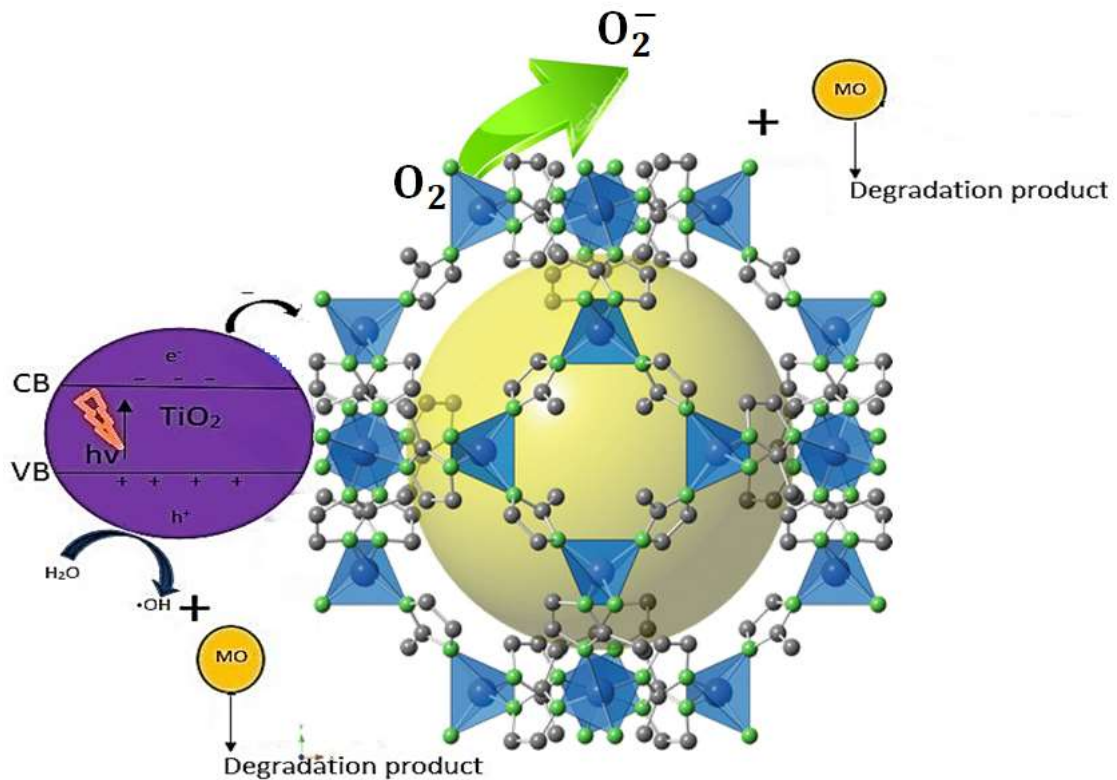
توانایی فتوکاتالیستی تخریب MO را دارد. برای  $TiO_2$ ، رسیدن به اثر کاتالیستی ایده آل مدت زمان زیادی طول می کشد، زیرا تجمع شدید نانو کره  $TiO_2$  مانع انتقال بار می شود و مساحت سطح ویژه را کاهش می دهد. بطوریکه این نتیجه با مشاهده از طیف و نتایج BET سازگار است. همانطور که انتظار می رفت، کامپوزیت میکرون  $ZIF-8/TiO_2$  با نوع P25 در مقایسه با  $ZIF-8$  و  $TiO_2$  خالص عملکرد برتر فوتوکاتالیستی دارد [45]. دلیل آن را می توان اینگونه توضیح داد که یکی از روش های بهبود خواص چارچوب های آلی-فلزی و کاهش شکاف باند آنها، پیوندشان با نیمه رساناها است، که در شکل ۶ تاثیر آن به وضوح دیده می شود. همچنین این نتایج نشان می دهند که اصلاح ساختار  $ZIF-8$  تاثیر مثبتی در حذف متیل اورنژ داشته است.



شکل ۶- نمودار تاثیر نوع فتوکاتالیست بر راندمان تخریب MO (غلظت متیل اورنژ ۱۰ ppm مقدار کاتالیست ۰/۵ g/lit)

### ۳-۲-۲- مکانیسم تخریب فتوکاتالیستی متیل اورنژ

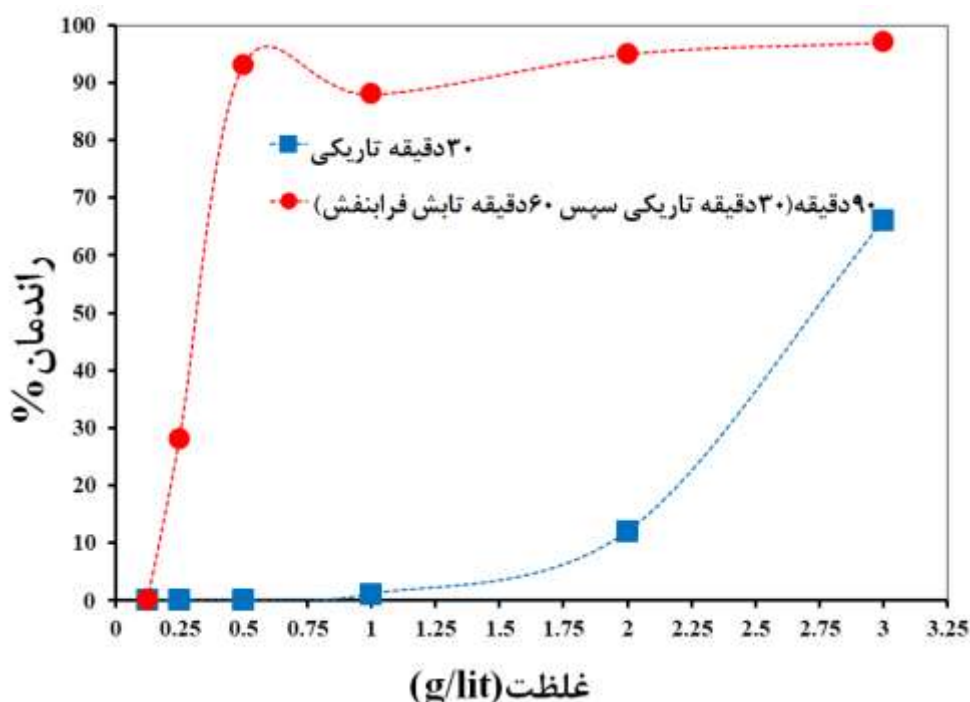
مکانیسم تخریب MO توسط فتوکاتالیست  $ZIF-8/TiO_2$  در شکل ۷ نشان داده شده است.  $TiO_2$  می تواند تحت تابش نور فرا بنفش جفت الکترون-حفره تشکیل دهد [46, 47].  $O_2$  می تواند یک الکترون از گروه هدایت به منظور تشکیل  $O_2^-$  دریافت کند (بار منفی را از  $TiO_2$  می گیرد). از طرفی  $OH^-$  می تواند الکترون از دست بدهد. سپس  $O_2^-$  و  $OH^*$  آلاینده رنگی MO را به ترکیبات معدنی تبدیل می کنند.  $ZIF-8$  سطح ویژه بالایی دارد، این باعث می شود که مولکول های MO روی سطح آن جذب شود و یک لایه مولکول MO با غلظت بالا ایجاد کند. فاکتورهای هم افزایی  $ZIF-8$  و  $TiO_2$  باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی  $ZIF-8/TiO_2$  و تخریب بیشتر می شود.



شکل ۷- مکانیسم تخریب فتوکاتالیستی متیل اورانژ توسط ZIF-8/TiO<sub>2</sub>

### ۳-۲-۳- تاثیر غلظت فتوکاتالیست بر تخریب متیل اورانژ

در کاربردهای مختلف فتوکاتالیست، مقدار بهینه به منظور اجتناب از به کار بردن مقدار اضافی فتوکاتالیست و برای اطمینان از جذب کل فوتون‌های مؤثر، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. اثر غلظت فتوکاتالیست ZIF-8/TiO<sub>2</sub> بر میزان حذف متیل اورانژ در شکل ۸ به نمایش گذاشته شده است. همانطور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، در محیط تاریکی کامل مقدار جذب یا راندمان حذف نتیجه خوبی نداشته است بطوریکه بسیار آرام روند افزایشی تا حدود ۵۰٪ را نشان می‌دهد. تا مقادیر ۲ g/lit جذب مشاهده نشد اما با افزایش بیشتر میزان جاذب که منجر به افزایش کمی در سطح و به دنبال آن افزایش سایت‌های فعال باعث افزایش راندمان حذف تا حدود ۵۰٪ خواهد شد. با توجه به شکل ۸ مشاهده می‌شود که با قرار دادن فرایند حذف در زیر نور و با افزایش غلظت فتوکاتالیست تا مقدار ۰/۵ g/lit تخریب افزایش یافته و به حدود ۹۰٪ می‌رسد اما پس از آن این روند به حالت ثابت در خواهد آمد. در غلظت ۱ g/lit کاهش مختصری مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل تفرق نور توسط ذرات اضافی باشد و بعد از این غلظت دوباره با افزایش مقدار کاتالیست تخریب افزایش می‌یابد این می‌تواند به دلیل وجود غلبه اثر ناشی از افزایش فتوکاتالیست بر اثر تفرق نور نسبت داده شود. اینکه با فتوکاتالیست بیشتر سطح بیشتری برای جذب و سپس تخریب آلاینده به وجود می‌آید. بیشترین مقدار حذف در زمان ۹۰ دقیقه مربوط به غلظت‌های ۰/۵، ۲ و ۳ است و با توجه به تفاوت اندک راندمان این سه غلظت با هم و از جهت کاهش هزینه‌ها، غلظت ۰/۵ g/lit به عنوان غلظت بهینه انتخاب شده است.

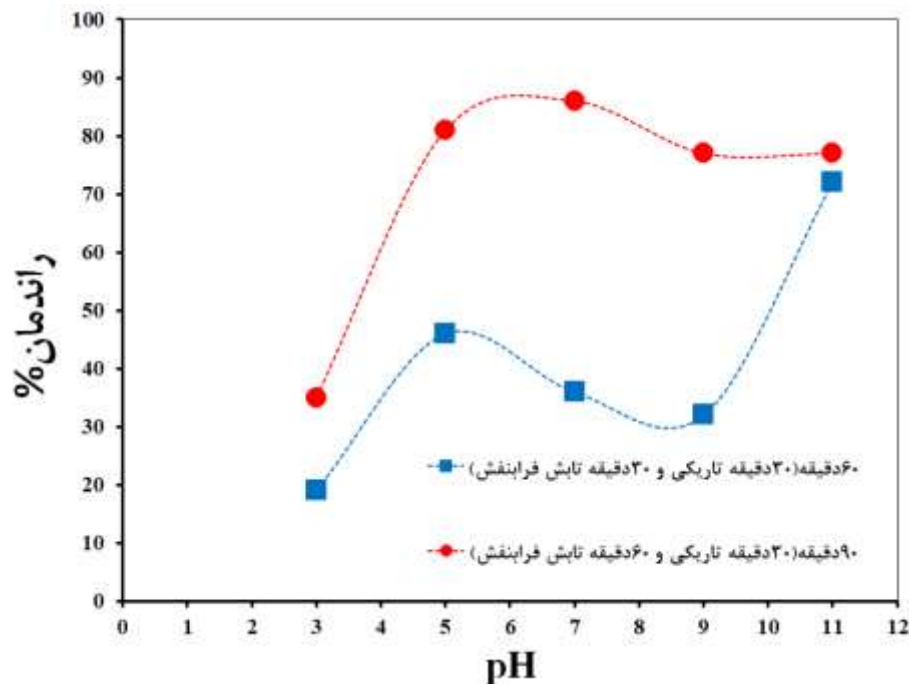


شکل ۸- نمودار تاثیر غلظت بر فرآیند تخریب MO (غلظت متیل اورانژ ۱۰ppm و محلول های با غلظت های ۰/۱۲۵، ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲، ۳ و ۳ g/lit از فتوکاتالیست ZIF-8/TiO<sub>2</sub>)

### ۳-۲-۴- تاثیر pH بر فرآیند تخریب متیل اورانژ

به منظور بررسی و تاثیر pH و انتخاب pH بهینه، pH محلول بین ۳ تا ۱۱ به وسیله اسید کلریدریک و سود رقیق تحت شرایط ثابت تنظیم شد. نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۹ آورده شده است. همانطور که در شکل ۹ مشاهده می شود، تا pH نزدیک ۷ با افزایش pH تخریب افزایش می یابد و بعد از آن با افزایش pH تخریب روند کاهشی پیدا می کند. این روند را می توان اینگونه توضیح داد که پارامتر عملیاتی مهم در تاثیر فتوکاتالیست pH می باشد. این پارامتر می تواند اثر قابل توجهی بر اندازه توده فتوکاتالیست، بار سطح و در نتیجه حالت یونیزاسیون و توانایی جذب مولکول های آلی داشته باشد. در pH پایین مهم ترین جزء اکسیداسیون حفرات مثبت تشکیل شده هستند، در حالی که در pH خنثی و بالاتر رادیکال های هیدروکسیل مهم ترین نقش را در اکسیداسیون دارند. این تاثیر به این خاطر است که در محیط قلیایی رادیکال هیدروکسیل به دلیل وجود یون های هیدروکسید موجود روی سطح راحت تر تشکیل می شود. افزایش OH- و واکنش آن با حفره های مثبت ( $h_{vb}^+$ ) روی سطح TiO<sub>2</sub> در کامپوزیت باعث افزایش تولید OH• می شود. رادیکال هیدروکسیل یک اکسیدان بسیار قوی و غیرانتخابی است ( $+3/067$ )، بطوریکه تشکیل کارآمدتر رادیکال های هیدروکسیل در یک محلول قلیایی رخ داده و کارایی تخریب را افزایش داده و راندمان حذف افزایش می یابد [۴۸]. اما این اتفاق هنگامی رخ میدهد که واکنش فتوکاتالیستی زمان بیشتری در مقابل نور می باشند (نمودار قرمز رنگ). البته به این نکته هم باید توجه کرد که در محیط قلیایی در مورد واکنش کاتالیستی که مدت زمان کمتری در مقابل نور قرار می گیرند (نمودار آبی رنگ)، نیروی دافعه کلونی بین بار منفی سطح فتوکاتالیست و یون های هیدروکسید وجود دارد

که می‌تواند مانعی برای تشکیل رادیکالهای هیدروکسید (اصلی ترین گونه های اکسید کننده مسئول تخریب فتوکاتالیستی هستند) باشد و در نتیجه اکسیداسیون نوری را کاهش داده و درصد حذف را کاهش می دهند. اما در  $\text{pH}=11$  افزایش  $\text{OH}^-$  در محلول بسیار زیاد است، بطوریکه می تواند اثر این نیروهای کلونی را حتی در زمان نوردهی کمتر را جبران نماید. همچنین ذرات تیتانیوم دی‌اکسید در شرایط اسیدی تمایل به آگلومراسیون<sup>۱</sup> دارند که در نتیجه باعث کاهش مساحت سطحی در دسترس برای جذب فوتون و جذب آلاینده، می‌شود [۴۹].



شکل ۹- تاثیر pH بر فرآیند تخریب MO (غلظت متیل اورانژ ۱۰ ppm مقدار کاتالیست ۰/۵ g/lit)

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، فتوکاتالیست  $\text{ZIF-8/TiO}_2$  سنتز شد. سپس با آنالیزهای XRD, TEM, EDX, BET, SEM و FTIR مورد بررسی قرار گرفته شد و سنتز ترکیب مورد نظر تایید گردید. نتایج XRD و FTIR تشکیل ساختار موفقیت آمیز  $\text{ZIF-8}$  بر روی  $\text{TiO}_2$  را نشان می دهند. شکل ساختاری کروی برای  $\text{ZIF-8/TiO}_2$  و همچنین حضور ساختار مزو/ماکرو حفره با حفراتی شکاف مانند از بررسی نتایج حاصل از SEM و BET بدست آمده است. آنالیز EDX نانو ساختار تهیه شده، حضور عناصر شیمیایی اصلی C, Ti, N, Zn و O مربوط به نانو ساختار  $\text{ZIF-8/TiO}_2$  را نشان می دهند. همچنین در بخش دیگری از این کار تحقیقاتی از ساختارهای متخلخل سنتز شده برای حذف آلاینده رنگی متیل اورانژ استفاده شد. رفتار فتوکاتالیستی این ساختارها به روش تابش دهی اشعه فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت و جهت بهینه سازی فرآیند تخریب اثر پارامترهای مختلف از جمله pH محلول

<sup>1</sup> agglomeration

، نوع و غلظت فتوکاتالیست بررسی شد. بررسی ها نشان دادند که اصلاح ساختار فتوکاتالیست می تواند باعث افزایش درصد حذف به مقدار حدود ۹۰٪ برساند اثر pH بر فرآیند تخریب متیل اورنژ به این صورت است که تا pH نزدیک ۷ با افزایش pH تخریب افزایش می یابد و بعد از آن با افزایش pH تخریب روند کاهشی پیدا می کند. نتایج پس از ۶۰ دقیقه تابش فرابنفش راندمان ۸۶٪ را برای حذف متیل اورنژ توسط ZIF-8/TiO<sub>2</sub> در pH = ۷ و غلظت بهینه فتوکاتالیست ۰/۵g/lit را نشان می دهند. همچنین نتایج نشان دادند که ZIF-8/TiO<sub>2</sub> جاذب خوبی نیست اما فتوکاتالیست بسیار خوبی می باشد.

#### ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از معاونت محترم آموزشی و پژوهشی دانشگاه صنعتی قوچان بابت حمایت از این کار پژوهشی سپاسگزارند.

#### ۶- مراجع

- [1] L. Shen., R. Liang., L. Wu., *Chinese J. Catal.* 36 (2015) 2071.
- [2] Y. Kinoshita., I. Matsubara, T. Higuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 32 (1959) 1221.
- [3] A. Hafizi, M.N. Shahrak, A. Ahmadpour, M. Maghrebi, A. Shahsavand, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 12 (2014) 19, In Persian.
- [4] A. Ayati, M.N. Shahrak, B. Tanhaei, M. Sillanpää, *Chemosphere* 160 (2016) 30.
- [5] J. R. Li., J. Sculley., *Chem. Rev.* 112 (2011) 869.
- [6] Z. Avakh, M. Shadman Lakmehsari, B. Farajmand, M.A. Rezvani., *J. Of Applied Chemistry* 16 (1400) 9, in Persian.
- [7] M.P.Suh, H.J.Park, T.K.Prasad, *Chem. Rev.* 112 (2011) 782.
- [8] K.-G. Liu, Z. Sharifzadeh, F. Rouhani, M. Ghorbanloo, A. Morsali, *Coordin. Chem. Rev.* 436 (2021) 213827.
- [9] H. Konnerth, B.M. Matsagar, S.S. Chen, M.H.G. Prechtel, F.-K. Shieh, K.C.W. Wu, *Coordin. Chem. Rev.* 416 (2020) 213319.
- [10] P. Mahata, G. Madras, S. Natarajan, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13759.
- [11] D.L.R. K.Sumida, J.A.Mason, T.M.McDonald, E.D.Bloch, Z.R.Herm, *Chem. Rev.* 112 (2011) 724.
- [12] Y. Xiao, X. Guo, N. Yang, F. Zhang, *J. Energy Chem.* 58 (2021) 508.
- [13] X Zhao, J. Li, X. Li, P. Huo, W. Shi, *Chin. J. Catal.* 42 (2021) 872.
- [14] S. Guo, L. Chi, T. Zhao, Y. Nan, X. Sun, Y. Huang, B. Hou, X. Wang, *J. Electroanal. Chem.* 880 (2021) 114915.
- [15] L. Xie, Z. Yang, W. Xiong, Y. Zhou, J. Cao, Y. Peng, X. Li, C. Zhou, R. Xu, Y. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* 465 (2019) 103.
- [16] L. Han, X. Zhang, D. Wu, *J. Mater. Sci.: Mater. Elect.* 30 (2019) 3773.

- [17] Q. Wei, W. Li, C. Jin, Y. Chen, L. Hou, Z. Wu, Z. Pan, Q. He, Y. Wang, D. Tang, *J. Rare Earth* (2021) In Press.
- [18] N. Toutouchian, A. Ahmadpour, M.M. Heravi, F.F. Bamoharram, A. Ayati, F. Deymeh, *Res. Chem. Intermed.* 42 (2016) 3283.
- [19] A. Ayati, A. Ahmadpour, F.F. Bamoharram, M. Mänttari, M. Sillanpää, *Chemosphere* 107 (2014) 163.
- [20] L. He, Y. Dong, Y. Zheng, Q. Jia, S. Shan, Y. Zhang, *J. Hazard. Mater.* 361 (2019) 85.
- [21] H. Tian, S. Wang, C. Zhang, J.-P. Veder, J. Pan, M. Jaroniec, L. Wang, J. Liu, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 11615.
- [22] C. Xue, F. Zhang, Q. Chang, Y. Dong, Y. Wang, S. Hu, J. Yang, *Chem. Lett.* 47 (2018) 711.
- [23] A. Moatamed Sabzevar, M. Ghahramaninezhad, M. Niknam Shahrak, *Fuel* 288 (2021) 119586.
- [24] X. Qi, F. Shang, T. Wang, Y.M.O. logo, Y. Yan, *CrystEngComm* 22 (2020) 4250.
- [25] Q. Liu, B. Zhou, M. Xu, G. Mao, *RSC Adv.* 7 (2017) 8004.
- [26] J. Ran, H. Chen, S. Bi, Q. Guo, C. Yan, X. Tang, D. Cheng, G. Cai, X. Wang, *Prog. Org. Coat.* 152 (2021) 106123.
- [27] R.Chandra., S. Mukhopadhyay, M.Nath, *Mater. Lett.* 164 (2016) 571.
- [28] F. Fazlali, A. Hajian, A. Afkhami, H. Bagheri, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 400 (2020) 112717.
- [29] R. Hejazi, A.R. Mahjoub, A.H.C. Khavar, Z. Khazaei, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 400 (2020) 112644.
- [30] A.H. Asl, A. Ahmadpour, N. Fallah, *J. Of Applied Chemistry* 12 (1396) 253 in Persian
- [31] M. mozaffari, A. Ebadi, *J. Of Applied Chemistry* 16 (1400) 29-46, In Persian.
- [32] S. Mohammadnezhad, A. Ayati, A. Ahmadpour, H. Karimi-Maleh, *J. Of Applied Chemistry*, 15 (1399) 337, In Persian.
- [33] G. Mansouri, M. Mansouri, *J. Of Applied Chemistry* 15 (1399) 241, In Persian.
- [34] A. Ayati, B. Tanhaei, F.F. Bamoharram, A. Ahmadpour, P. Maydannik, M. Sillanpää, *Sep. Pur. Technol.* 171 (2016) 62.
- [35] A. Ayati, A. Ahmadpour, F.F. Bamoharram, B. Tanhaei, M. Mänttari, M. Lahtinen, M. Sillanpää, *Sep. Pur. Technol.* 133 (2014) 415.
- [36] J.C. Cardoso, S. Stulp, J.F. de Brito, J.B.S. Flor, R.C.G. Frem, M.V.B. Zanoni, *Appl. Catal. B: Environ.* 225 (2018) 563.
- [37] K. Aijo John, J. Naduvath, S.K. Remillard, S. Shaji, P.A. DeYoung, Z.T. Kellner, S. Mallick, M. Thankamoniamma, G.S. Okram, R.R. Philip, *Chem. Phys.* 523 (2019) 198.

- [38] H. Song, Z. Sun, Y. Xu, Y. Han, J. Xu, J. Wu, T. Sun, H. Meng, X. Zhang, *Sep. Pur. Technol.* 228 (2019) 115764.
- [39] S. Radoor, J. Karayil, A. Jayakumar, J. Parameswaranpillai, S. Siengchin, *Colloid Interface Sci. A* 611 (2021) 125852.
- [40] F.A. Beni, A. Gholami, M.N. Shahrak, A. Ayati, M. Sillanpää, *Micropor. Mesopor. Mater.* 303 (2020) 110275.
- [41] X. Yang, Z. Wen, Z. Wud, X. Luo, *Inorg. Chem. Front.* 5 (2018) 687.
- [42] Y. Chen, B. Zhai, Y. Liang, Y. Li, J. Li, *J. Solid State Chem.* 274 (2019) 32.
- [43] W.Q. Chen, L.Y. Li, L.Li, W.H. Qiu, J. Tang, L. Xu, K.J. Xu, M.H. Wu, *Eng.* 5 (2019) 755.
- [44] A. Galarneau, D. Mehlhorn, F. Guenneau, B. Coasne, F. Vilemot, D. Minoux, C. Aquino, J.-P. Dath, *Langmuir* 34 (2018) 14134.
- [45] R. Li, W. Li, C. Jin, Q. He, Y. Wang, *J. Alloys Compd.* 825 (2020) 154008.
- [46] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S.C. Pillai, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 25 (2015) 1
- [47] X. Kang, S. Liu, Z. Dai, Y. He, X. Song, Z. Tan, *Catal.* 9 (2019) 191.
- [48] B. Ghasemi, B. Anvaripour, S. Jorfi, N. Jaafarzadeh, *Int. J. Photoenergy* 2016 (2016) 2782607.
- [49] M. He, J. Yao, Q. Liu, K. Wang, F. Chen, H. Wang, *Micropor. Mesopor. Mater.* 184 (2014) 55.