



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Photocatalytic Degradation of Direct Red 23 and Direct Brown 166 Azo Dyes Using Polyoxometalate-Titanium Dioxide Nanocomposite

Somayeh Dianat^{a,*}, Nasim Saranjam^b^aDepartment of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Hormozgan, Bandar Abbas 71961, Iran^bDepartment of Chemistry, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 28/Sep/2024

Revised: 29/Dec/2024

Accepted: 21/Jan/2025

Keywords:

Titanium dioxide (TiO₂),
Polyoxometalate (POM),
SiW₁₁-TiO₂ nanocomposite,
Photocatalytic degradation,
Mineralization,
Azo dye.

ABSTRACT

In this study, the polyoxometalate-titanium dioxide nanocomposite (SiW₁₁-TiO₂) was synthesized using the hydrothermal method and characterized by FT-IR, XRD, FE-SEM/EDS, BET, and TEM techniques. The performance of this nanocomposite as a nanophotocatalyst was then investigated for the degradation of the dyes DR 23 and DB 166 under various conditions, including irradiation time, photocatalyst dosage, dye solution concentration, and pH, under visible light from a sodium lamp and sunlight. The results demonstrated that this photocatalyst, using only 10 mg at acidic pH and within 30 minutes, could significantly degrade these dyes, with a marked increase in degradation efficiency under sunlight. The kinetic study of the degradation reaction indicated that the process follows pseudo-first-order kinetics. Additionally, experimental results revealed that the SiW₁₁-TiO₂ nanocomposite exhibited superior photocatalytic activity compared to SiW₁₁ alone. This nanocomposite not only has the capability to completely degrade azo dyes but also demonstrated stability and reusability up to 12 cycles and effective performance in real sample applications.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.35458.2315>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)*Corresponding author: Associate Professor of Inorganic Chemistry. E-mail address: s.dianat@hormozgan.ac.ir

How to cite this article: Dianat, S. & Saranjam, N. (2025). Photocatalytic Degradation of Direct Red 23 and Direct Brown 166 Azo Dyes Using Polyoxometalate-Titanium Dioxide Nanocomposite. *Applied Chemistry Today*, 20(74), 41-68. (in Persian)

تخریب فوتوکاتالیزوری رنگینه‌های آزوی قرمز مستقیم ۲۳ و قهوه‌ای مستقیم ۱۶۶ با

استفاده از نانوکامپوزیت پلی‌اکسومتالات-دی‌اکسید تیتانیوم

سمیه دیانت^{۱*}، نسیم سرانجام^۲^۱گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران
^۲گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت، فارس، مرودشت، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۷/۰۷	در این مطالعه نانوکامپوزیت پلی‌اکسومتالات-تیتانیوم دی‌اکسید ($SiW_{11}-TiO_2$) با استفاده از روش گرمایی سنتز و با روش‌های $FT-IR$ ، XRD ، $FE-SEM/EDS$ ، BET و TEM ، مشخصه‌یابی شد. سپس عملکرد این نانوکامپوزیت به عنوان یک نانوفوتوکاتالیزور در تخریب رنگینه‌های $DR\ 23$ و $DB\ 166$ تحت شرایط مختلف شامل مدت زمان تابش، مقدار فوتوکاتالیزور، غلظت محلول رنگینه و pH تحت تابش نور مرئی لامپ سدیم و نور خورشید بررسی شد. نتایج نشان داد که این فوتوکاتالیزور قادر است با استفاده از ۱۰ میلی‌گرم از آن در pH اسیدی و طی ۳۰ دقیقه، این رنگینه‌ها را به مقدار قابل توجهی تخریب کند بطوری که میزان تخریب رنگینه در حضور نور خورشید افزایش چشمگیری داشت. بررسی سینتیک واکنش تخریب نشان داد که این فرآیند از نوع شبه مرتبه اول است. علاوه بر این، نتایج آزمایش‌ها نشان داد که نانوکامپوزیت $SiW_{11}-TiO_2$ فعالیت فوتوکاتالیزوری بالاتری نسبت به SiW_{11} دارد. این نانوکامپوزیت نه تنها توانایی تخریب کامل رنگینه‌های آزو را دارد، بلکه پایداری و قابلیت استفاده مجدد تا ۱۲ بار و عملکرد مؤثر در نمونه‌های حقیقی را نیز از خود نشان داد.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۱۰/۰۹	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۱۱/۰۲	
کلمات کلیدی: تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2)، پلی‌اکسومتالات (POM)، نانوکامپوزیت $SiW_{11}-TiO_2$ ، تخریب فوتوکاتالیزوری، معدنی شدن، رنگینه آزو.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.35458.2315>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

آلودگی ناشی از رنگینه‌های آزو که در صنایع نساجی به‌طور گسترده استفاده می‌شوند، به دلیل زیست‌تخریب‌ناپذیری، سمیت بالا برای موجودات آبی، و اثرات سرطان‌زا برای انسان، یکی از نگرانی‌های مهم زیست‌محیطی محسوب می‌شود [۱-۳]. از این رو، حذف این رنگینه‌ها از پساب‌های نساجی اهمیت بسیاری دارد [۲، ۴]. برای این منظور، روش‌های مختلفی از جمله روش‌های بیولوژیکی، فیزیکی و شیمیایی توسعه یافته‌اند که شامل جذب سطحی روی کربن فعال، فراپالایش، اسمز معکوس، انعقاد توسط عوامل شیمیایی، تبادل یونی بر روی رزین‌های جاذب مصنوعی و غیره هستند [۵-۸].

در میان فناوری‌های مختلف تصفیه پساب، روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۹، ۱۰]. این روش‌ها شامل فرآیندهای شیمیایی، فتوشیمیایی و فوتوکاتالیزی برای تولید رادیکال هیدروکسیل هستند. رادیکال هیدروکسیل یک اکسنده بسیار قوی و غیرگزینشی است که می‌تواند بسیاری از ترکیبات آلی، به‌ویژه ترکیبات

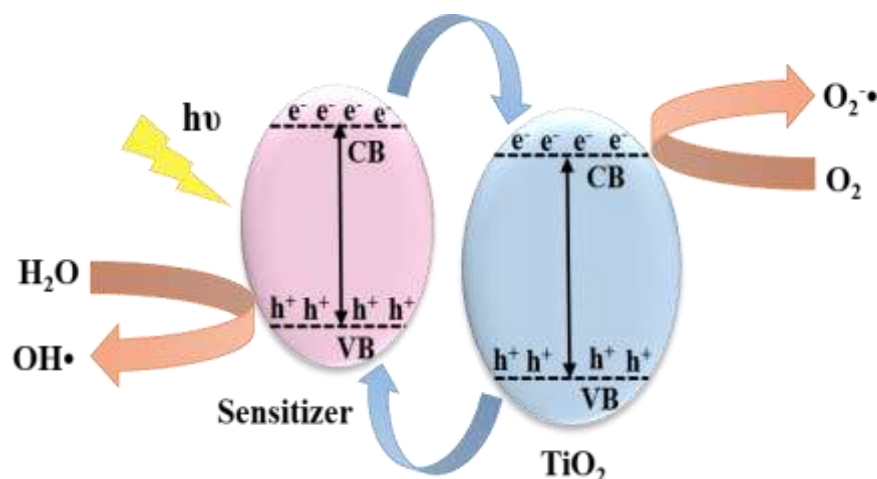
آلی غیراشباع را اکسید کند. یکی از مزایای مهم این روش، توانایی اکسیداسیون کامل ترکیبات آلی به آب، دی‌اکسید کربن، یا اسیدهای معدنی است [۹، ۱۰].

در میان فوتوکاتالیزورها، تیتانیم دی‌اکسید (TiO_2) به دلیل پایداری بالا، هزینه کم و سازگاری با محیط‌زیست به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان یک فوتوکاتالیزور نیمه‌هادی بررسی شده است [۱۱، ۱۲]. با این حال، محدودیت اصلی استفاده از TiO_2 ، انرژی شکاف نوار بزرگ آن (۳،۲ الکترون‌ولت) است [۱۳]. این ویژگی باعث می‌شود که TiO_2 تنها در ناحیه فرابنفش، که کمتر از ۵ درصد انرژی خورشیدی را شامل می‌شود، فعال باشد [۱۱، ۱۲]. بنابراین، تلاش‌های بسیاری برای توسعه فوتوکاتالیزورهای پایدار و کارآمد با قابلیت استفاده از نور مرئی خورشید یا منابع نور مصنوعی انجام شده است [۲، ۱۴-۱۶].

علاوه بر این، TiO_2 دارای سرعت بازترکیب نسبتاً بالای جفت‌های الکترون-حفره است که فعالیت فوتوکاتالیزوری آن را کاهش می‌دهد [۱۴، ۱۷]. بنابراین، مهار بازترکیب الکترون-حفره‌های تولیدشده در TiO_2 برای افزایش کارایی فعالیت فوتوکاتالیزوری آن ضروری است. یکی از روش‌های مؤثر برای این منظور، حساس‌سازی TiO_2 با یون‌های مختلف فلزات نجیب، فلزات واسطه یا یون‌های فلزی است که فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری آن‌ها به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۸، ۱۹]. همچنین، برخی مطالعات تئوری نشان داده‌اند که حساس‌سازی TiO_2 تأثیر قابل‌توجهی در کاهش انرژی شکاف نوار و افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری آن دارد [۲۰]. در سیستم‌های TiO_2 حساس‌شده، که با نور فرابنفش یا نور مرئی دارای انرژی کافی برانگیخته می‌شوند، حساس‌کننده جذب‌شده روی سطح TiO_2 به‌عنوان یک واسطه عمل می‌کند. پس از برانگیختگی، حساس‌کننده الکترون‌ها را به نوار هدایت TiO_2 تزریق می‌کند، درحالی‌که حفره‌ها به نوار ظرفیت TiO_2 منتقل می‌شوند [۲۱]. به‌طور کلی، سیستم‌های نیمه‌هادی حساس‌شده توانایی بالایی در انتقال انرژی به سمت طول‌موج‌های بلندتر دارند و نقش مهمی در بهبود عملکرد فوتوکاتالیزورها ایفا می‌کنند. به‌طور کلی، حساس‌کننده‌ها شامل نیمه‌هادی‌هایی با شکاف انرژی کوچک یا رنگینه‌های آلی هستند. برخی از این سیستم‌ها موفق به دستیابی به بازده کوانتومی بالایی شده‌اند. چالش اصلی در طراحی فوتوکاتالیزورهای مبتنی بر حساس‌کننده، یافتن حساس‌کننده‌ای پایدار با حالت‌های الکترونی مناسب است. یکی از گروه‌های مهم مواد حساس‌کننده، پلی‌اکسومتالات‌ها هستند [۲۲، ۲۳].

پلی‌اکسومتالات‌ها یک خانواده بزرگ از خوشه‌های آنیونی اکسید فلزی هستند که به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فردی همچون توانایی انتقال بار تحت تابش نور، خواص اکسایش-کاهش عالی، ویژگی‌های اسید-باز و واکنش‌پذیری بالا، در سال‌های اخیر توجه بسیاری را به‌عنوان فوتوکاتالیزور به خود جلب کرده‌اند [۲۴].

شماتیک ۱ نمای کلی از فعالیت و مکانیسم فوتوکاتالیزوری تیتانیم دی‌اکسید حساس‌شده با پلی‌اکسومتالات‌ها را ارائه می‌دهد.



شماتیک ۱- مکانیسم فعالیت فوتوکاتالیزوری و مکانیسم فوتوکاتالیزوری تیتانیوم دی‌اکسید حساس شده با پلی‌اکسومتالات‌ها

اوزر^۱ و همکاران، فعالیت فوتوکاتالیزوری پلی‌اکسومتالات-تیتانیوم دی‌اکسید در اکسایش ۱ و ۲-دی‌کلروبنزن را بررسی کردند [۲۵].

لی^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۰، با موفقیت یک پلی‌اکسومتالات نوع کگین $(C_4H_9)_4N]_5PW_{11}CoO_{39}$ را با استفاده از روش خودآرایی ناشی از تبخیر روی نانوذرات مزومتخلخل تیتانیوم دی‌اکسید بارگذاری کردند. بررسی طیف فرابنفش-مرئی این کامپوزیت نشان داد که پس از بارگذاری پلی‌اکسومتالات، جذب نور تیتانیوم دی‌اکسید دچار یک جابه‌جایی قرمز قابل توجه به ناحیه مرئی شده است. کامپوزیت POM-TiO₂ فعالیت فوتوکاتالیزوری بسیار بالاتری نسبت به تیتانیوم دی‌اکسید اولیه از خود نشان داد و توانست متیل اورانژ را تحت تابش لامپ زنون شبیه‌ساز خورشیدی (۳۲۰ تا ۶۸۰ نانومتر) به‌طور مؤثرتری تخریب کند [۲۶]. خوش‌نوازی و همکاران، با موفقیت نوعی پلی‌اکسومتالات ساندویچی به نام $K_{10}H_2[(OCe^{IV})_3(PW_9O_{34})_2] \cdot xH_2O$ (PWCe) را روی مجموعه‌ای از تیتانیوم دی‌اکسید دوپ شده با لانتانیدها (Ln-TiO₂) (Ln= Pr, Nd, Sm) بارگذاری کردند. حضور یون‌های لانتانید دو اثر مهم به همراه داشت: اول، این یون‌ها توانایی به دام انداختن الکترون‌ها را افزایش داده و بازترکیب الکترون-حفره را به‌طور مؤثرتری به تأخیر انداختند. دوم، اوربیتال‌های خالی f یون‌های لانتانید شرایط مناسبی برای کئوردینه شدن آلاینده‌های آلی فراهم کرده و میزان جذب سطحی تیتانیوم دی‌اکسید را بهبود بخشیدند. علاوه بر این، PWCe بارگذاری شده قادر است الکترون‌های تولیدشده تحت تابش نور را جذب کند و از بازترکیب الکترون-حفره جلوگیری کند. آزمایش‌های مربوط به تخریب نوری متیل اورانژ نشان داد که بارگذاری ۱۰ درصدی PWCe می‌تواند به‌طور قابل توجهی فعالیت فوتوکاتالیزوری را تا ۹۰ درصد افزایش دهد. این در حالی است که نرخ تخریب کامپوزیت‌های Ln-TiO₂ بدون PWCe تنها بین ۴۰ تا ۶۰ درصد گزارش شد [۲۷].

¹ Ozer

² Li

اخیراً وو^۱ و همکاران، یک فوتوکاتالیزور چندجزئی نوین به نام $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{PDA}/\text{SiW}_{11}\text{V}-\text{Ag}$ طراحی و تولید کردند که توانست متیل اورانژ را به طور کامل در مدت ۱۲۰ دقیقه تحت تابش نور خورشیدی شبیه‌سازی شده تجزیه کند. در این کاتالیزور، تیتانیم دی‌اکسید به‌عنوان گونه فعال، نقش محافظتی از Fe_3O_4 در برابر خوردگی و اکسایش ایفا می‌کند. پلی‌اکسومتالات $[\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}]^{6-}$ به‌عنوان جزء فعال و مخزن الکترونی عمل کرده و به طور مؤثری جداسازی الکترون-حفره در تیتانیم دی‌اکسید را بهبود می‌بخشد. پلی‌دوپامین (PDA) به‌عنوان یک اتصال‌دهنده رسانا، انتقال الکترون بین اجزای مختلف را تسهیل کرده و ظرفیت جذب نور کامپوزیت را در نواحی فرابنفش و مرئی افزایش می‌دهد. نانوذرات نقره با قابلیت بالای به دام انداختن الکترون، نقش کلیدی در افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری ایفا می‌کنند. الکترون‌های به دام افتاده در نانوذرات نقره می‌توانند مولکول‌های O_2 را به رادیکال‌های فعال O_2^- کاهش دهند که مستقیماً قادر به اکسید کردن و تخریب متیل اورانژ به محصولات نهایی هستند. بدون حضور نانوذرات نقره، کاتالیست تنها قادر به دستیابی به ۲۹ درصد نرخ تخریب تحت شرایط مشابه بود. علاوه بر این، ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 امکان جداسازی و بازیافت آسان کاتالیست را فراهم می‌کنند. این مطالعه پتانسیل چشمگیر کامپوزیت‌های چندجزئی POM/TiO_2 را در تخریب نوری نشان داده و مسیر جدیدی برای توسعه فوتوکاتالیزورهای بسیار کارآمد و بادوام جهت تصفیه عملی فاضلاب ارائه می‌دهد [۲۸].

شی^۲ و همکاران مجموعه‌ای از نانوالیاف کامپوزیتی $\text{PMO}_{12}/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ با غلظت‌های مختلف نقره تهیه کردند که عملکرد بسیار کارآمد و پایداری را در حذف متیل اورانژ و کروم (+۶) تحت نور مرئی نشان داد [۲۳]. ژائو^۳ و همکاران دو کامپوزیت پلی-اکسومتالات کپسوله‌شده در شبکه‌ی آلی-فلزی^۴ (POM/MOF) با فرمول مولکولی $[\text{Cu}^{12}(\text{trz})_8(\text{H}_2\text{O})_2][\alpha-]$ و $[\text{Cu}^{12}(\text{trz})_8\text{Cl}][\alpha-\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ و $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ را سنتز و شناسایی کردند. سپس فعالیت فوتوکاتالیزوری این کامپوزیت‌ها در تولید گاز هیدروژن بررسی نمودند [۲۹]. یانگ لیو^۵ و همکاران در سال ۲۰۲۱ مطالعه‌ای مروری بر روی کامپوزیت‌های POM/MOF به‌عنوان فوتوکاتالیزورهای کارآمد انجام دادند. این مطالعه بر کاربردهای این کامپوزیت‌ها در فرآیند شکافت آب، کاهش کربن دی‌اکسید، تخریب آلاینده‌های آلی و اکسایش گزینشی ترکیبات آلی تحت تابش نور مرئی متمرکز بود [۳۰].

در این مطالعه، یک نانوکامپوزیت دو جزئی جدید متشکل از پلی‌اکسومتالات کگینی حفره‌دار (SiW_{11}) و $\alpha\text{-K}_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$ و تیتانیم دی‌اکسید با استفاده از روش گرمایی^۶ سنتز شده است. پس از مشخصه‌یابی، فعالیت فوتوکاتالیزوری این نانوکامپوزیت

¹ Wu

² Shi

³ Zhao

⁴ Metal organic framework (MOF)

⁵ Yang Liu

⁶ Hydrothermal

برای تخریب دو رنگینه غیر زیست تخریب پذیر قرمز مستقیم ۲۳ (DR 23) و قهوه‌ای مستقیم ۱۶۶ (DB 166) تحت شرایط مختلف ارزیابی شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و واکنشگرها

تیتانیم تتراایزوپروپوکساید ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$) با درجه خلوص ۹۸ از شرکت آکروس^۱ درصد، سدیم تنگستات چهار آبه سدیم سیلیکات (Na_2SiO_3)، ایزوپروپیل الکل ($CH_3CH(OH)CH_3$)، هیدروکلریک اسید (HCl)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، پتاسیم کلرید (KCl)، از شرکت مرک^۲ و رنگینه‌های DR 23 و DB 166 از شرکت سیگما^۳ خریداری شدند. ساختار شیمیایی و مشخصات این رنگینه‌ها در پیوست-جدول ۱ آورده شده است. تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده از درجه خلوص تجزیه‌ای برخوردار بوده و بدون انجام خالص‌سازی بیشتر، به همان صورت دریافتی استفاده شدند.

۲-۲- تجهیزات

برای اندازه‌گیری pH محلول‌های واکنش، از دستگاه pH متر مدل ۸۲۷، ساخت شرکت متروهم استفاده شد. طیف‌های FT-IR^۴ با دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه مدل Tensor 27 از شرکت بروکر^۵ در محدوده عدد موجی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ ثبت گردید. بررسی ساختار بلوری ترکیبات سنتز شده با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) مدل X Pert Pro ساخت شرکت فیلیپس، کشور هلند انجام شد. الگوهای پراش پرتو ایکس در دمای محیط، با استفاده از تابش مس با خط طیف $K\alpha$ با طول موج ۱،۵۴۰۶ آنگستروم و فیلتر نیکل ثبت شدند.

برای مطالعه مورفولوژی سطح پلی‌اکسومتالات سنتز شده قبل و بعد از تثبیت‌شدن بر روی سطح تیتانیم دی‌اکسید، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)^۶ ساخت شرکت زایس در ولتاژ ۱۰۰ کیلو ولت و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)^۷ جفت شده با طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)^۸ و نقشه برداری عنصری مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN استفاده گردید. ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین با استفاده از دستگاه BEISORP-Mini از شرکت Microtrac Bel Corp. ارزیابی شدند. سطح ویژه و توزیع اندازه منافذ نمونه‌های $SiW_{11}-TiO_2$ با استفاده از روش Brunauer-Emmett-Teller (BET) تعیین و با الگوریتم Barrett-Joyner-Halenda (BJH) تحلیل شدند.

¹ Acros

² Merck

³ Sigma

⁴ Fourier-transform infrared spectroscopy

⁵ Bruker Tensor 27

⁶ Scanning electron microscopy (SEM)

⁷ Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)

⁸ Energy dispersive X-ray spectrometry (EDS)

جهت انجام آزمایش‌های فوتوکاتالیستی، از یک دستگاه فوتوشیمیایی استفاده شد که شامل یک جعبه به ابعاد $70 \times 70 \times 70$ سانتی‌متر با جداره‌های داخلی پوشیده از ورق‌های آلومینیومی به منظور انعکاس و افزایش شدت نور بود. درون این جعبه یک لامپ سدیم (مدل E40، ۴۰۰ وات) ساخت شرکت فلیپس به‌عنوان منبع نوری نصب شده و یک فن جهت خنک‌سازی لامپ به همراه یک همزن مغناطیسی تعبیه گردیده است. در طول آزمایش، سل فوتوشیمیایی حاوی محلول رنگینه و مقدار مشخصی فوتوکاتالیزور روی همزن مغناطیسی و داخل یک حمام آب با سیستم گردش آب قرار می‌گیرد تا دما در 1 ± 25 درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شود.

۲-۳- روش‌های تهیه محلول‌ها

برای تهیه کلیه محلول‌ها، از آب یون‌زدوده با مقاومت الکتریکی ۱۸ مگا اهم بر سانتی‌متر استفاده شد. به منظور آماده‌سازی محلول‌های ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از هر یک از رنگینه‌های مورد استفاده در این تحقیق، ۱۰۰ میلی‌گرم از رنگینه مورد نظر وزن شده و در یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتری با آب یون‌زدوده به حجم رسانده شد. محلول‌های تهیه‌شده برای آماده‌سازی محلول‌های با غلظت کمتر به‌منظور انجام واکنش‌های تخریب یا رسم منحنی‌های استاندارد مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۴- سنتز پلی‌اکسومتالات کگینی $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}] \text{K}_8(\text{SiW}_{11})$

برای سنتز پلی‌اکسومتالات SiW_{11} طبق گزارش‌های قبلی عمل شد [۳۱]. ابتدا ۹ گرم سدیم تنگستات در ۱۵ میلی‌لیتر آب یون‌زوده داغ حل شد. پس از سرد شدن محلول تا دمای ۵ درجه سانتی‌گراد، ۸ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۴ مولار به صورت قطره قطره و تحت هم‌زدن مغناطیسی به محلول اضافه گردید (محلول ۱). در مرحله بعد، ۰/۵۵ میلی‌لیتر سدیم سیلیکات در ۵ میلی‌لیتر آب یون‌زوده شده حل شد (محلول ۲). با اضافه کردن محلول ۲ به محلول ۱ و تنظیم pH محلول در مقدار ۵/۵ با افزودن هیدروکلریک اسید ۴ مولار، pH محلول به مدت ۱ ساعت در این مقدار ثابت نگه داشته شد. در نهایت، پتاسیم کلرید به محلول اضافه شد تا زمانی که دیگر رسوب بیشتری تشکیل نشود. رسوب حاصل با آب یون‌زوده شسته شد تا ذرات نامحلول حذف شوند. سپس رسوب صاف شده و با محلول پتاسیم کلرید رقیق شسته شد و در نهایت در دمای اتاق خشک گردید. در ادامه متن مقاله، این پلی‌اکسومتالات به اختصار SiW_{11} نامیده شده است.

۲-۵- سنتز پلی‌اکسومتالات تثبیت‌شده بر سطح تیتانیم دی‌اکسید $(\text{SiW}_{11}-\text{TiO}_2)$

در یک بشر ۵۰ میلی‌لیتری، ۲۰ میلی‌مول تیتانیم تترا‌ایزوپروپوکساید در ۳۹۲ میلی‌مول ایزوپروپیل الکل حل شد (محلول ۱). در ظرف دیگری، ۰/۱۳ میلی‌مول SiW_{11} در ۴۴ میلی‌مول آب مقطر حل گردید (محلول ۲) و سپس به‌صورت قطره‌قطره به محلول ۱ اضافه شد. pH سوسپانسیون حاصل با استفاده از محلول هیدروکلریک اسید ۸ مولار در بازه ۱ تا ۲ تنظیم شد. پس از تنظیم pH، سوسپانسیون به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد و سپس در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد

تا هیدروژل یکنواخت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ تشکیل شود. هیدروژل تشکیل شده به درون اتوکلاو منتقل شد و پس از محکم بستن درب آن، اتوکلاو درون یک آون قرار گرفت. دمای آون با سرعت گرمادهی ۲ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. پس از رسیدن به این دما، اتوکلاو به مدت ۱ ساعت دیگر در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شد. پس از خنک شدن اتوکلاو، محتویات آن در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت خلأ به مدت ۴۸ ساعت خشک شد تا آب آن کاملاً تبخیر شود. در نهایت، ژل خشک شده پس از شستشو با آب داغ، در دمای اتاق خشک گردید. در ادامه متن مقاله، این نانوکامپوزیت به اختصار $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ نامیده شده است. مقدار SiW_{11} تثبیت شده بر سطح TiO_2 با استفاده از ICP از طریق اندازه‌گیری درصد اتم تنگستن که مقدار ۱۳ درصد است، تخمین زده شد. شایان ذکر است که TiO_2 آنتاز نیز با همین روش سل-ژل از طریق هیدرولیز تیتانیوم تتراایزوپروپوکساید تهیه شد.

۲-۶- روش انجام واکنش‌های فوتوکاتالیزوری توسط $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$

به منظور بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ در تخریب رنگینه‌های DR 23 و DB 166، ۱۰ میلی‌لیتر محلول رنگینه با pH مشخص، به همراه مقدار معینی از نانوکامپوزیت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ تحت هم‌زدن مغناطیسی در معرض نور مرئی قرار گرفت. پس از گذشت مدت زمان مشخص، نانوکامپوزیت از محیط واکنش جدا شد و میزان تخریب رنگینه با استفاده از طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی (UV-vis) اندازه‌گیری شد. در این آزمایش‌ها، تأثیر عوامل مختلف از جمله مدت زمان تابش، مقدار نانوکامپوزیت، pH، و غلظت محلول رنگینه بررسی شد و مقدار بهینه هر یک از این عوامل با ثابت نگه‌داشتن سایر شرایط تعیین و گزارش گردید. از آنجاکه دما تأثیر قابل توجهی بر میزان تخریب رنگینه‌ها نداشت، تمامی واکنش‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شدند. برای ارزیابی تأثیر حضور تیتانیوم دی‌اکسید، آزمایش‌های مشابهی با استفاده از پلی‌اکسومتالات SiW_{11} انجام شد و نتایج آن با عملکرد نانوکامپوزیت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ مقایسه گردید. تمامی آزمایش‌ها سه بار تکرار شدند و مقادیر انحراف استاندارد محاسبه و در نمودارها نمایش داده شدند. برای بررسی نقش فوتوکاتالیزور و نور مرئی در واکنش تخریب رنگینه، آزمایش‌های کنترل در غیاب کاتالیزور و در تاریکی، به صورت جداگانه و به مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شد. نتایج نشان داد که در این شرایط تخریب رنگینه رخ نمی‌دهد. بنابراین، مشخص شد که هر دو عامل فوتوکاتالیزور و نور مرئی برای انجام واکنش تخریب بسیار مؤثر هستند.

۲-۷- محاسبه درصد تخریب رنگینه‌های آزو

غلظت رنگینه باقی‌مانده با استفاده از منحنی درجه‌بندی رنگینه مربوطه و اندازه‌گیری جذب محلول در طول موج بیشینه (λ_{max}) تعیین شد. طول موج بیشینه برای رنگینه‌های DR 23 و DB 166 به ترتیب ۵۰۵ و ۴۷۵ نانومتر است. سپس درصد تخریب رنگینه با استفاده از معادله ۱ محاسبه گردید:

$$\text{درصد تخریب (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله:

C_0 غلظت اولیه رنگینه و C غلظت رنگینه پس از واکنش تخریب فوتوشیمیایی است.

۲-۸- بررسی سینتیک واکنش‌های تخریب فوتوکاتالیزوری رنگینه‌های آزو

سینتیک تخریب رنگینه‌های DR 23 و DB 166 با اندازه‌گیری غلظت باقی‌مانده رنگینه در طول موج بیشینه، از طریق جذب محلول پس از تابش نور تهیین شد. این آزمایش با استفاده از ۱۰ میلی‌لیتر محلول رنگینه با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH برابر با ۲، همراه با نانوفوتوکاتالیزور SiW_{11} یا $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ ، در زمان‌های مختلف انجام گرفت. تمامی اندازه‌گیری‌ها سه بار تکرار شد و میانگین داده‌ها گزارش شد.

برای توصیف سینتیک تخریب فوتوکاتالیزوری از مدل لانگمویر-هینشلوود^۱ (معادله ۲) [۳] استفاده شد.

$$\ln([C]_t/[C]_0) = -k_{\text{obs}}t \quad (2)$$

در این معادله:

C_0 غلظت اولیه، C_t غلظت باقی‌مانده رنگینه آزو پس از تابش نور در زمان t و k_{obs} ثابت سرعت شبه‌مرتب اول است. طبق قانون بیر-لامبرت، جذب محلول رابطه‌ی خطی با غلظت آن دارد. بنابراین شیب نمودار لگاریتم طبیعی جذب بر حسب زمان، مقدار k_{obs} را مشخص می‌کند.

۲-۹- بررسی معدنی شدن^۲ رنگینه‌های آزو

برای بررسی تخریب کامل رنگینه‌های DR 23 و DB 166، آزمون کل کربن آلی (TOC)^۳ طراحی و انجام شد. تغییرات میزان کل کربن آلی محلول رنگینه‌های آزو در حضور SiW_{11} یا $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ ، تحت شرایط بهینه و پس از تابش نور در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری گردید.

۲-۱۰- بررسی درصد تخریب رنگینه در نمونه‌های حقیقی بازیابی $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$

برای ارزیابی کارایی $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ در نمونه‌ی حقیقی، از نمونه‌های آب رودخانه کر، چاه و چشمه استفاده شد. تخریب فوتوکاتالیزوری رنگینه‌های DR 23 و DB 166 با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر تحت شرایط بهینه (pH برابر با ۲ و مدت تابش ۳۰ دقیقه) و در حضور ۱۰ میلی‌گرم نانوکامپوزیت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ انجام شد. نتایج به دست آمده با داده‌های حاصل از شرایط آزمایشگاهی مقایسه گردید.

¹ Langmuir- Hinshelwood (L-H)

² Mineralization

³ Total organic carbon (TOC)

۲-۱۱- بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ و SiW_{11} تحت نور خورشید

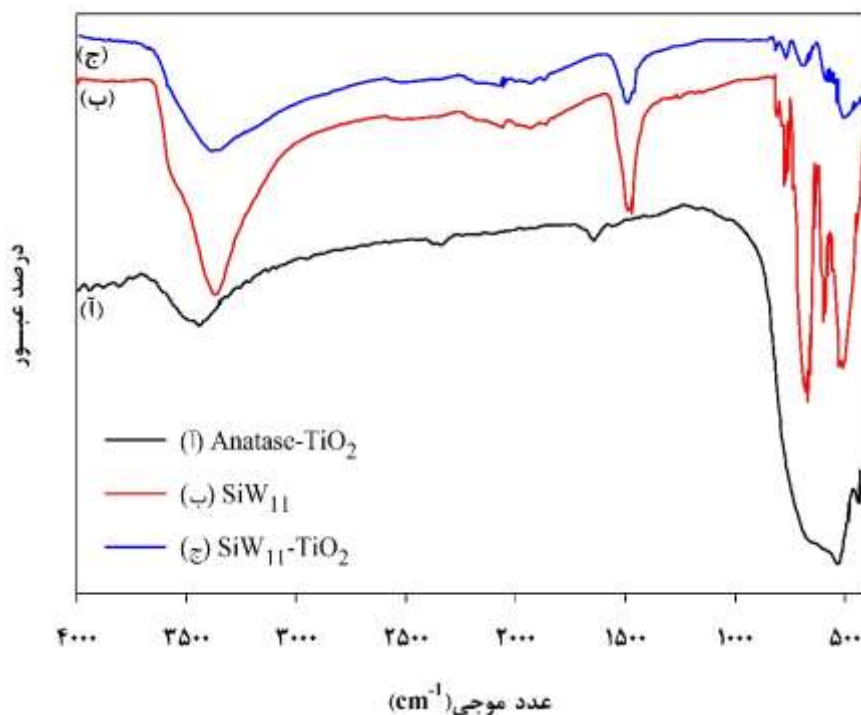
برای ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ در تخریب رنگینه‌های DR 23 و DB 166 تحت تابش نور خورشید، ۱۰ میلی‌لیتر محلول رنگینه در شرایط بهینه‌ای که از آزمایش‌های تابش نور مرئی لامپ سدیم به دست آمده بود، مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های مشابهی نیز در حضور SiW_{11} انجام شد و نتایج به دست آمده با داده‌های حاصل از تابش نور لامپ سدیم تحت شرایط بهینه مقایسه گردید.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- شناسایی فوتوکاتالیزور

۳-۱-۱- طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)

طیف FT-IR نانوکامپوزیت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ در مقایسه با طیف FT-IR ترکیبات TiO_2 و SiW_{11} در شکل ۱ نشان داده شده است. برای شناسایی کیفی این ترکیبات از طریق FT-IR، توجه به چند فرکانس اصلی ضروری است. طیف FT-IR ترکیب TiO_2 با ساختار آاناتاز (شکل ۱-آ) نشان‌دهنده یک نوار عبوری پهن و قوی در محدوده $600\text{-}480\text{ cm}^{-1}$ که به ارتعاشات کششی Ti-O-Ti و Ti-O در بلور TiO_2 مربوط می‌شود. علاوه بر این یک نوار عبوری پهن در محدوده 3400 cm^{-1} مشاهده می‌شود که به ارتعاشات کششی O-H تعلق دارد. این نوار می‌تواند ناشی از گروه‌های هیدروکسیل سطحی یا آب جذب شده روی سطحی ترکیب باشد. همچنین نوار عبوری در محدوده 1650 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه هیدروکسیل (H-O-H) است. این نتایج با داده‌های گزارش شده برای طیف FT-IR ترکیب TiO_2 با ساختار آاناتاز مطابقت دارد و تطابق خوبی بین آن‌ها مشاهده می‌شود [۳۲، ۳۳]. پلی‌اکسومتالات SiW_{11} دارای چهار فرکانس شاخص در عددهای موجی 820 cm^{-1} ، 780 cm^{-1} و 600 cm^{-1} است که به ترتیب به ارتعاشات کششی $\bar{\nu}(\text{Si-O}_a)$ ، $\bar{\nu}(\text{W-O}_d)$ و $\bar{\nu}(\text{W-O}_b\text{-W})$ و $\bar{\nu}(\text{W-O}_c\text{-W})$ مربوط می‌شوند (شکل ۱-ب). حضور این چهار فرکانس، ساختار کگینی این ترکیب را به‌طور قاطع تأیید می‌کند [۳۴، ۳۵]. این چهار فرکانس کششی در نانوکامپوزیت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ با کمی جابجایی مشاهده می‌شوند که نشان‌دهنده تثبیت پلی‌اکسومتالات SiW_{11} بر سطح TiO_2 با حفظ ساختار کگینی است (شکل ۱-ج). علاوه بر این، نانوکامپوزیت مذکور یک نوار عبوری پهن در محدوده $477\text{-}544\text{ cm}^{-1}$ را نیز نشان می‌دهد که تأییدکننده حضور TiO_2 با ساختار آاناتاز در این نانوکامپوزیت است.



شکل ۱- طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (A) TiO_2 ، (ب) SiW_{11} و (ج) $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$

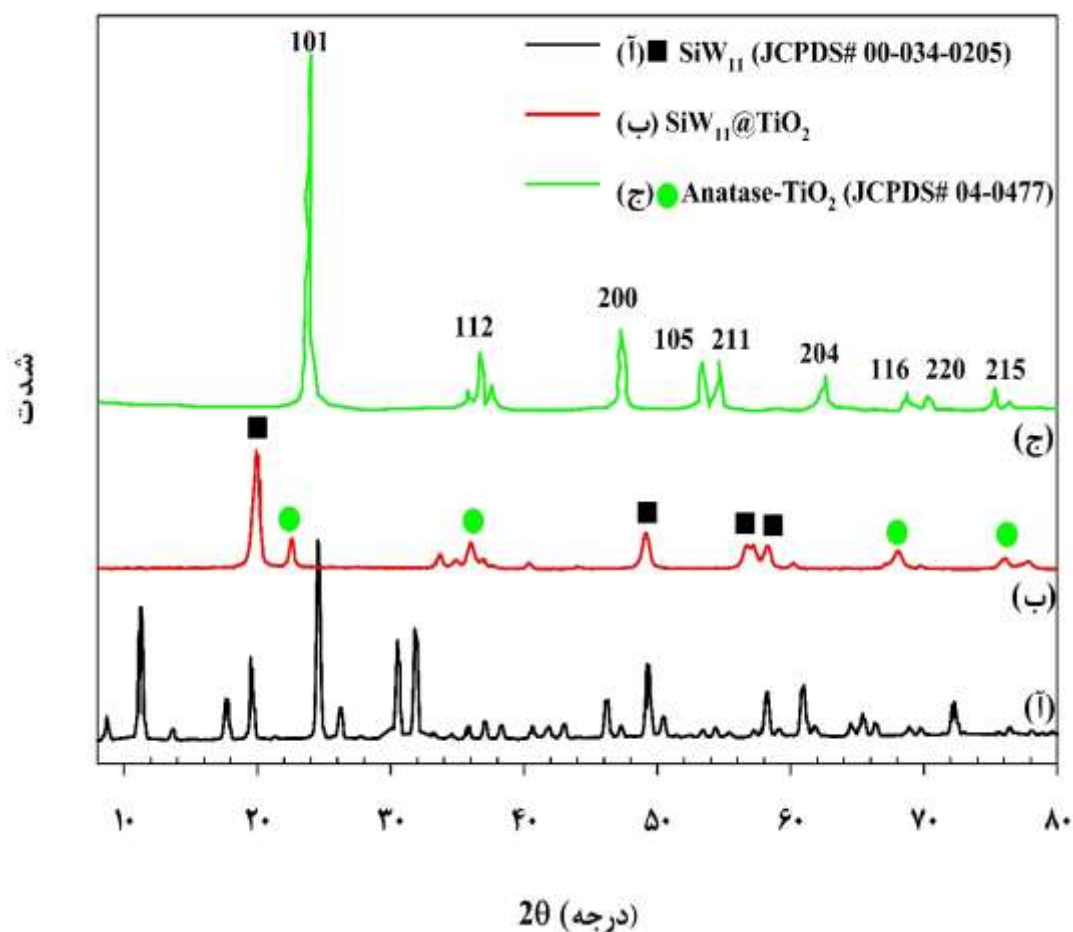
۳-۱-۲- تفرق اشعه X (XRD)

الگوی پراش اشعه X نانوکامپوزیت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ در شکل ۲-ب نمایش داده شده است. برای مقایسه بهتر، الگوی پراش اشعه X مربوط به SiW_{11} (با شماره کارت شناسایی ۰۲۰۵-۰۳۴-۰۰) و TiO_2 با ساختار آناتاز (با شماره کارت شناسایی ۰۴۷۷-۰۴) نیز ثبت و در این شکل ارائه شده اند (شکل‌های ۲-آ و ۲-ج). نانوکامپوزیت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ دارای هشت پیک شاخص است؛ چهار پیک موجود در زوایای 2θ برابر با ۲۰، ۵۰، ۵۷ و ۵۸ درجه، که نشن‌دهنده حضور پلی‌اکسومتالات است، و چهار پیک دیگر در زوایای 2θ برابر با ۲۲، ۳۶، ۶۸ و ۷۶ درجه که به ترتیب مربوط به صفحات بلوری با شاخص‌های میلیر (۱ ۰ ۱)، (۱ ۱ ۲)، (۱ ۱ ۰) و (۱ ۱ ۵) بوده و حضور TiO_2 با ساختار آناتاز را تأیید می‌کنند.

اندازه‌ی ذرات SiW_{11} (۳۶ نانومتر)، $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ (۱۱/۵ نانومتر) و TiO_2 (۷۶ نانومتر) با استفاده از معادله دبای شرر^۱ محاسبه شده است (معادله ۳). در این معادله، d اندازه ذرات (برحسب نانومتر)، λ طول موج خط طیفی $\text{CuK}\alpha$ (برابر ۰/۱۵۴۰۶ نانومتر)، B نصف پهنای پیک (برحسب رادیان) و θ زاویه براگ مربوطه است.

$$d = 0.89\lambda / B \cos\theta \quad (3)$$

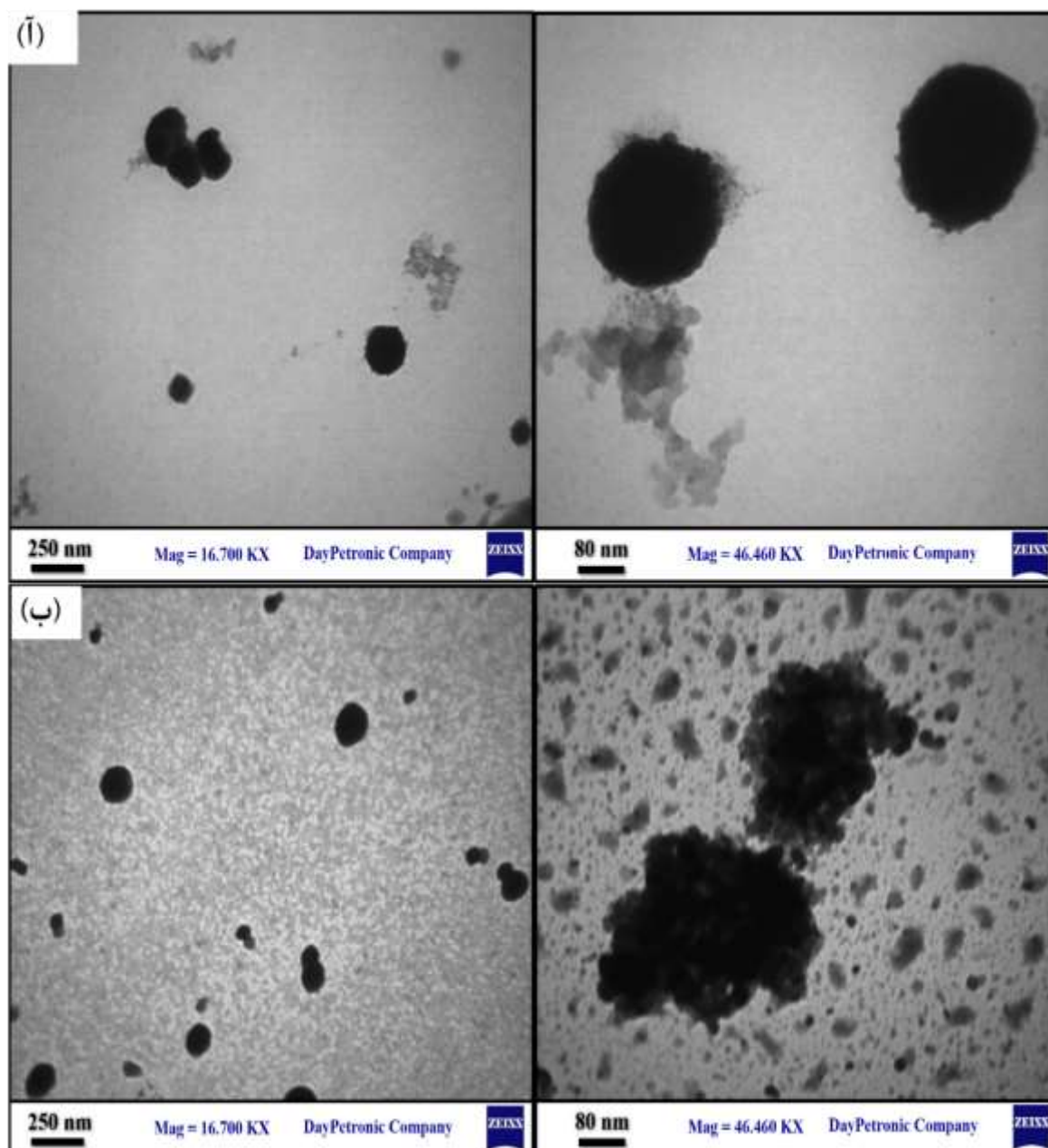
^۱ Debye-Scherrer



شکل ۲- الگوی تفرق اشعه X، (آ) SiW_{11} ، (ب) $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ و (ج) TiO_2 با ساختار کریستالی آناتاز

۳-۱-۳- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

روش میکروسکوپ الکترونی عبوری، اطلاعات ارزشمندی را در مقیاس نانومتری درباره مورفولوژی سطح فراهم می‌کند. تصاویر TEM مربوط به SiW_{11} و $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ در دو بزرگنمایی متفاوت، به ترتیب در شکل‌های ۳-آ و ۳-ب نمایش داده شده‌اند. در شکل ۳-آ، مورفولوژی ذرات SiW_{11} در هر دو بزرگنمایی به صورت نقاط تیره و کروی مشاهده می‌شود. اندازه ذرات نسبتاً یکنواخت بوده و در حدود چند ده نانومتر است. تراکم کم و پراکندگی ذرات نیز در تصویر مشهود است. شکل ۳-ب مورفولوژی $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ را نشان می‌دهد. در این تصویر، تغییرات قابل توجهی در مقایسه با SiW_{11} خالص دیده می‌شود. ذرات کوچک‌تر با توزیع پراکنده و یکنواخت‌تر قابل مشاهده‌اند که نشان‌دهنده تثبیت SiW_{11} بر سطح TiO_2 است. با وجود این تغییرات، اندازه کلی ذرات همچنان در مقیاس نانومتر باقی مانده است.



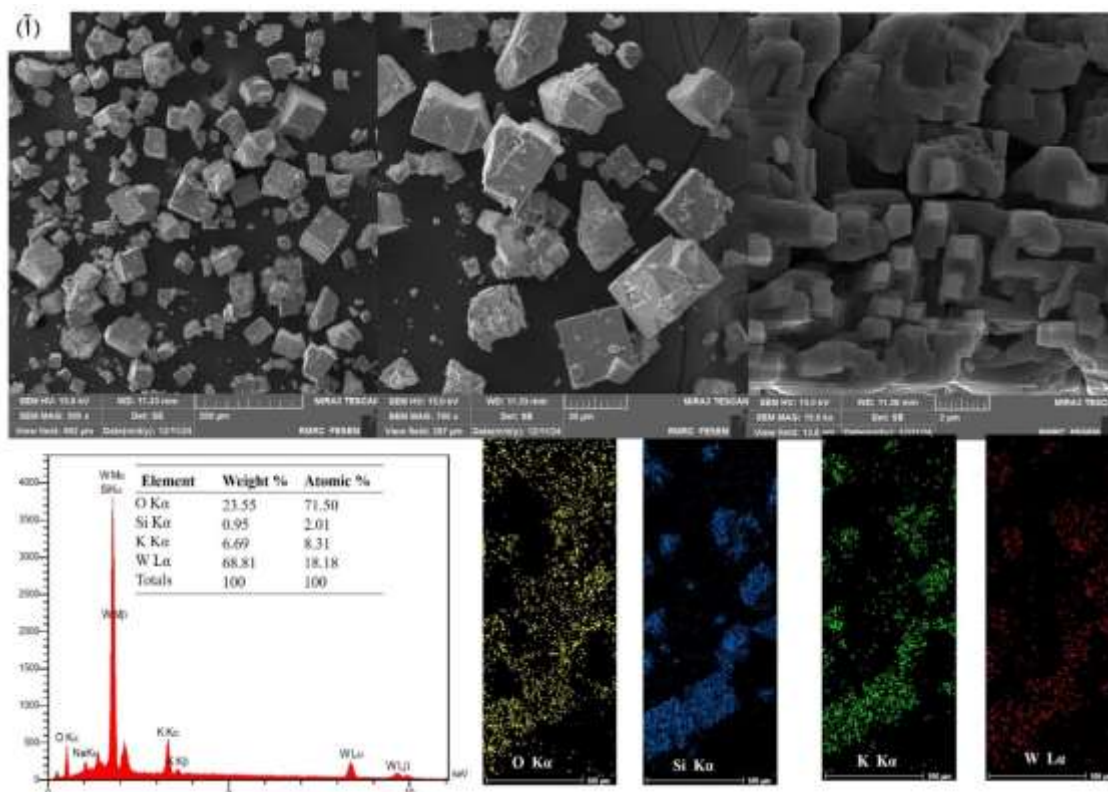
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (A) SiW_{11} و (B) $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ در دو بزرگنمایی مختلف

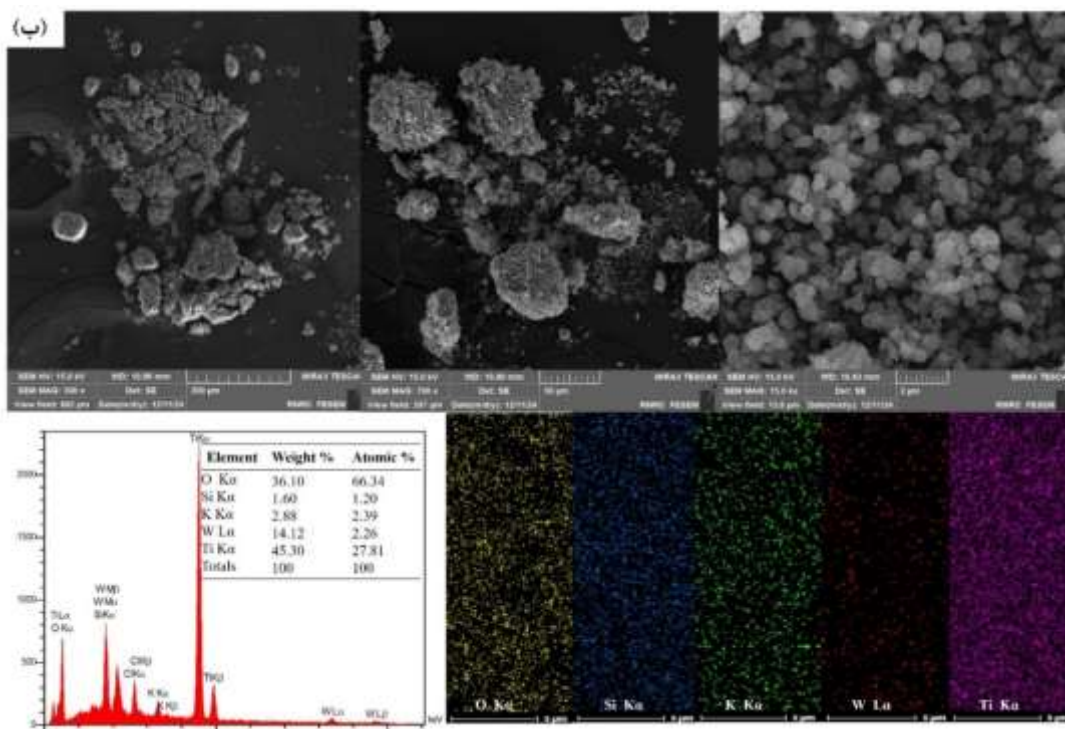
۳-۱-۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)

مورفولوژی سطح، درصد عناصر شیمیایی تشکیل‌دهنده، و نقشه‌برداری عنصری ترکیبات SiW_{11} و $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ با استفاده از تکنیک FE-SEM/EDS مورد بررسی قرار گرفته است. همان‌طور که در شکل ۴-آ مشاهده می‌شود، ساختار SiW_{11} به صورت مکعبی است، در حالی که $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ با اندازه ذرات کوچک‌تر دارای ساختاری تقریباً کروی است (شکل ۴-ب). علاوه بر این، طیف EDS و نقشه‌برداری عنصری هر دو ترکیب نشان‌دهنده حضور عناصر O، Si، K و W در SiW_{11} و عناصر O، Si، K، W و Ti در $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ است.

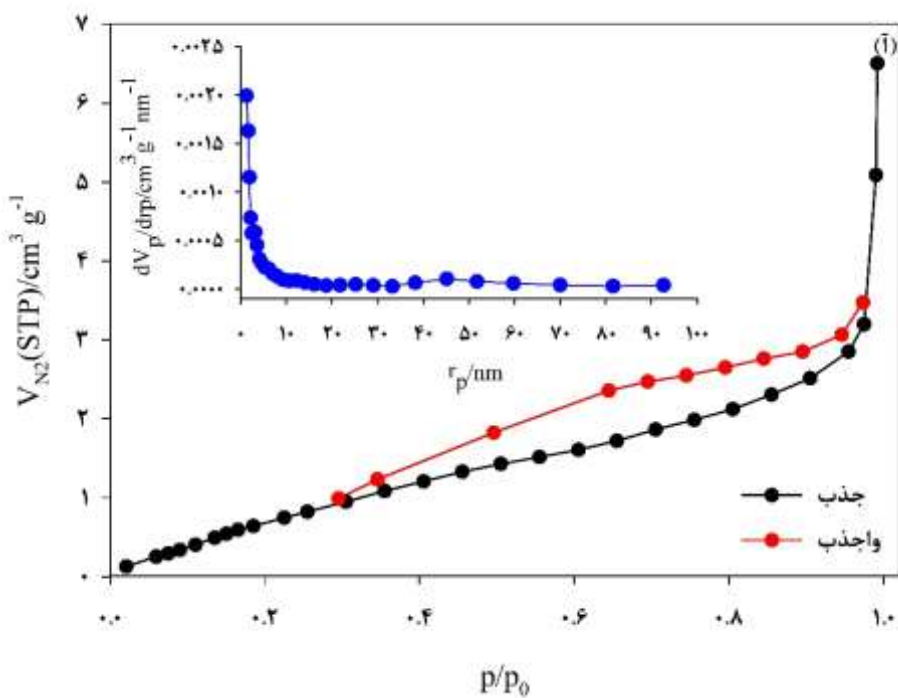
۳-۱-۵- ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن

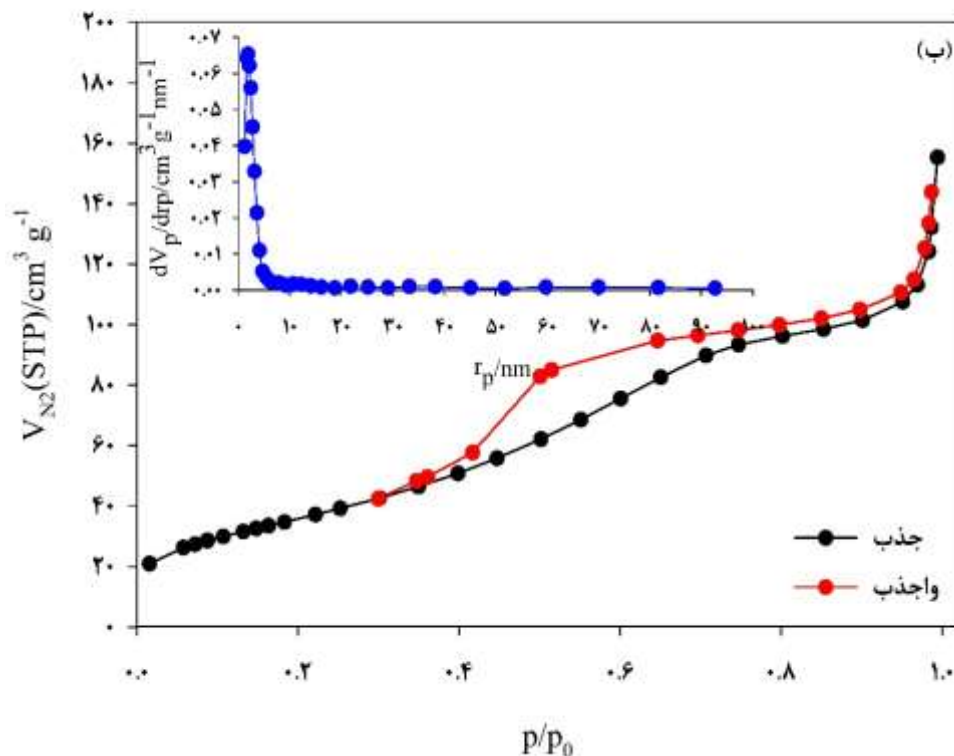
شکل ۵ ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن ترکیبات SiW_{11} و $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ را نمایش می‌دهد. در شکل ۵-آ، ایزوترم نوع I برای SiW_{11} مشاهده می‌شود که با حضور یک حلقه هیستریزس در فشارهای متوسط مشخص است. این پدیده نشان‌دهنده وجود میکروحفره‌ها در ساختار ماده است. نمودار داخلی، توزیع اندازه حفره‌ها را نشان می‌دهد و تأیید می‌کند که SiW_{11} عمدتاً شامل میکروحفره‌هایی با قطر کمتر از ۱ نانومتر است. حلقه هیستریزس مشاهده شده که به دلیل شکل و فشار وقوع آن به صورت H1 طبقه‌بندی شده است، بیانگر وجود حفره‌های استوانه‌ای یا کروی در ساختار SiW_{11} است. در شکل ۵-ب، ایزوترم نوع IV برای $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ مشاهده می‌شود. نمودار داخلی توزیع اندازه حفره‌ها نشان می‌دهد که این ترکیب نیز عمدتاً شامل میکروحفره‌هایی با قطر کمتر از ۱ نانومتر است. حلقه هیستریزس مربوط به این ترکیب، که به دلیل شکل و شرایط فشار آن به صورت H4 طبقه‌بندی شده است، به‌طور عمده نشان‌دهنده حضور حفره‌های بطری شکل است. نتایج تحلیل BET نشان داد که مساحت سطح ویژه SiW_{11} برابر با ۴/۵۷ متر مربع بر گرم است، در حالی که با تثبیت بر سطح TiO_2 این مقدار به ۱۳۴/۱۴ متر مربع بر گرم افزایش یافته است. این افزایش حدوداً ۳۳ برابری در مساحت سطح ویژه، نقش کلیدی در بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ در مقایسه با SiW_{11} ایفا می‌کند.





شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و نقشه برداری عنصری (A) SiW₁₁ و (B) SiW₁₁-
TiO₂





شکل ۵- ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن به روش BET برای SiW_{11} (آ) و $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ (ب)، نمودارهای داخلی توزیع اندازه حفره‌ها به روش BJH در حالت جذب و حلقه هیستریزس را نشان می‌دهند.

۳-۲- فعالیت فوتوکاتالیزوری

عملکرد فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ در مقایسه با SiW_{11} برای تخریب رنگینه‌های DR 23 و DB 166 تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفته است. در این مطالعه، عوامل مختلفی نظیر زمان تابش، مقدار نانوفوتوکاتالیزور، pH محلول و غلظت اولیه رنگینه‌ها بر فرآیند تخریب فوتوکاتالیزوری ارزیابی شده است.

۳-۲-۱- اثر مدت زمان تابش

اثر مدت زمان تابش بر تخریب فوتوکاتالیزوری رنگینه‌های DR 23 و DB 166 با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH برابر با ۲ و در حضور ۱۰ میلی‌گرم فوتوکاتالیزور (SiW_{11} یا $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$) در شکل ۶-آ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که در غیاب نور یا کاتالیزور، میزان تخریب هر دو رنگینه بسیار ناچیز است، که ضرورت حضور همزمان نور و فوتوکاتالیزور را برای تخریب این رنگینه‌ها تأیید می‌کند (در این شکل نتایج آزمایش‌های کنترل فقط برای رنگینه DR 23 گزارش شده است). همچنین، با افزایش مدت زمان تابش، میزان تخریب هر دو رنگینه در حضور هر یک از فوتوکاتالیزورها تا ۳۰ دقیقه افزایش یافته و پس از آن تقریباً ثابت می‌شود. در حضور $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ ، میزان تخریب نسبت به SiW_{11} بیشتر است، که این تفاوت به اثر هم‌افزایی^۱

^۱ Synergistic effect

SiW₁₁ و TiO₂ در ساختار SiW₁₁-TiO₂ نسبت داده می‌شود. براین اساس، مدت زمان ۳۰ دقیقه به‌عنوان مدت زمان بهینه برای بررسی عوامل دیگر در نظر گرفته شد.

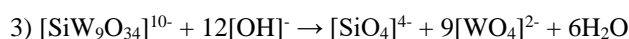
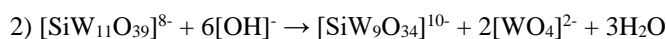
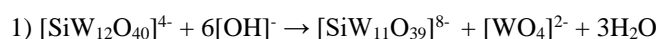
۳-۲-۲- اثر مقدار نانوفوتوکاتالیزور

نتایج بررسی اثر مقدار نانوفوتوکاتالیزور بر تخریب فوتوکاتالیزوری محلول رنگینه‌های DR 23 و DB 166 با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH برابر با ۲، تحت تابش نور مرئی به مدت ۳۰ دقیقه در شکل ۶-ب ارائه شده‌است. همان‌طور که در این نمودار مشخص است، در غیاب نانوفوتوکاتالیزور، میزان تخریب رنگینه‌ها در مدت زمان ۳۰ دقیقه تابش، صفر درصد است. این نتیجه نشان می‌دهد که حضور نانوفوتوکاتالیزور، حتی به مقدار کم، برای تخریب ضروری است. علاوه بر این، در حضور ۱۰ میلی‌گرم از SiW₁₁-TiO₂ و SiW₁₁، میزان تخریب رنگینه‌ها به ترتیب در حدود ۵۰ و ۸۰ درصد بود. عملکرد برتر SiW₁₁-TiO₂ به اثر هم‌افزایی بین SiW₁₁ و TiO₂ نسبت داده می‌شود. بنابراین برای ادامه آزمایش‌ها، مقدار ۱۰ میلی‌گرم نانوفوتوکاتالیزور به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

۳-۲-۳- اثر pH

با توجه به این که اسیدی یا بازی بودن محیط واکنش تأثیر قابل توجهی بر فعالیت کاتالیزوری نانوفوتوکاتالیزورها دارد، اثر pH به‌عنوان یکی از عوامل مؤثر بر تخریب رنگینه‌ها بررسی شده است. نتایج آن مطالعه که اثر pH بر تخریب فوتوکاتالیزوری رنگینه‌های DR 23 و DB 166 با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در حضور ۱۰ میلی‌گرم نانوفوتوکاتالیزور (SiW₁₁ یا SiW₁₁-TiO₂) تحت تابش نور مرئی به مدت ۳۰ دقیقه را نشان می‌دهد، در شکل ۶-ج ارائه شده‌است.

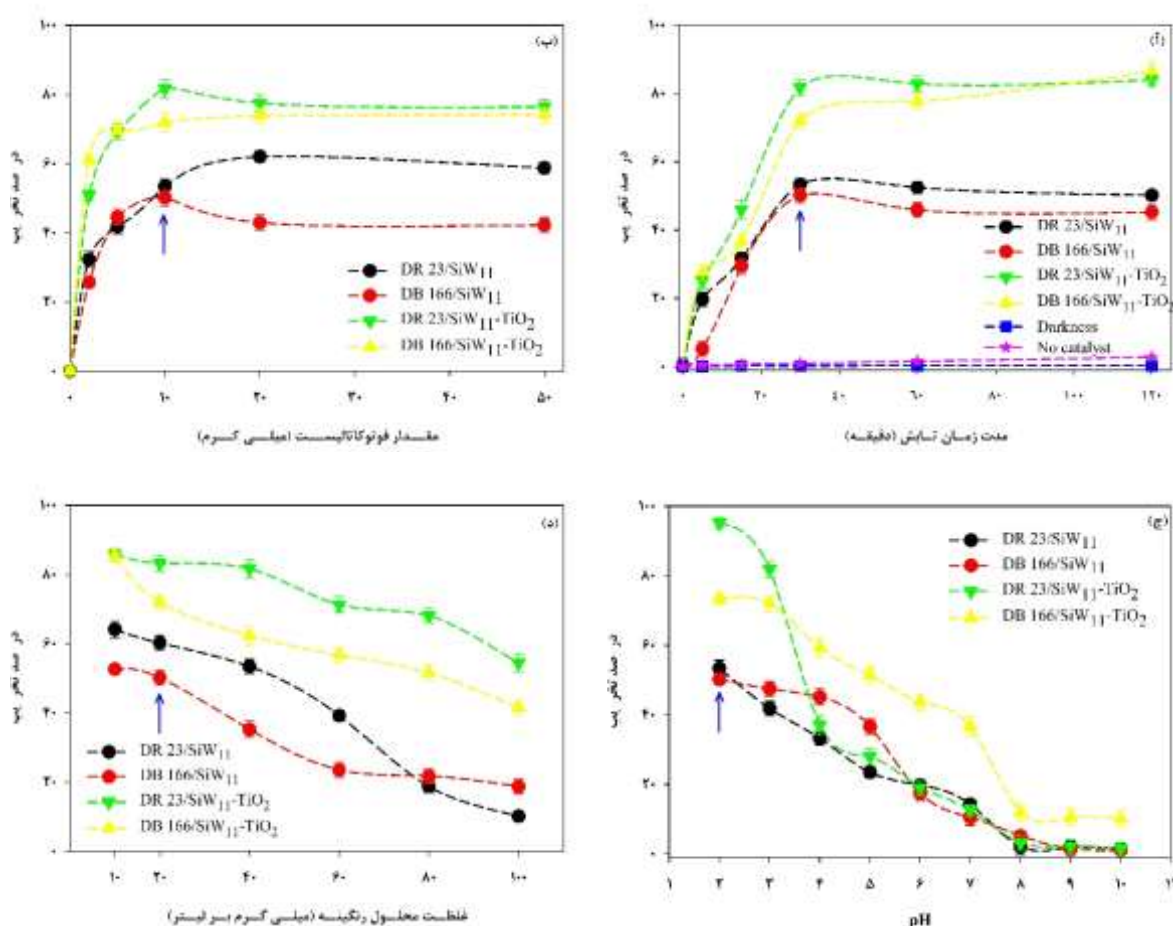
بر اساس این نتایج، با افزایش pH، درصد تخریب رنگینه‌ها در حضور هر دو نانوفوتوکاتالیزور کاهش می‌یابد. این کاهش عملکرد ناشی از ناپایداری پلی‌اکسومتالات SiW₁₁ در محیط‌های قلیایی است. به طور خاص، در pHهای بالاتر از ۸، این نانوفوتوکاتالیزورها عملاً کارایی خود را از دست داده و دیگر قادر به تخریب رنگینه‌ها نیستند. پلی‌اکسومتالات‌های کگینی به‌طور کلی فقط در pHهای اسیدی پایدارند و با افزایش pH تحت هیدرولیز قلیایی قرار می‌گیرند که طی مراحل زیر رخ می‌دهد [۳۶]:



همان‌طور که در شکل ۶-ج مشاهده می‌شود در pHهای اسیدی، نانوکامپوزیت SiW₁₁-TiO₂ به دلیل اثر هم‌افزایی بین SiW₁₁ و TiO₂، فعالیت فوتوکاتالیزوری بالاتری نسبت به SiW₁₁ نشان می‌دهد. بر اساس نتایج به دست آمده، pH برابر با ۲ به عنوان pH بهینه انتخاب شده است.

۳-۲-۴- اثر غلظت اولیه محلول رنگینه

یکی دیگر از عوامل مؤثر بر واکنش تخریب فوتوکاتالیزوری رنگینه‌های آزو، غلظت محلول رنگینه است. نتایج بررسی اثر غلظت محلول رنگینه بر تخریب فوتوکاتالیزوری رنگینه‌های DR 23 و DB 166 در pH برابر با ۲، در حضور ۱۰ میلی‌گرم فوتوکاتالیزور ($\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ یا SiW_{11}) تحت تابش نور مرئی به مدت ۳۰ دقیقه در شکل ۶-د ارائه شده‌است. بر اساس نتایج، با افزایش غلظت محلول رنگینه، میزان تخریب رنگینه به دلیل اشباع شدن سطح فوتوکاتالیزور با مولکول‌های رنگینه کاهش می‌یابد. این کاهش در حضور نانوکامپوزیت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ بسیار کمتر از زمانی است که تخریب رنگینه در حضور پلی‌اکسومتالات SiW_{11} انجام می‌شود. در واقع، نانوکامپوزیت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ به دلیل برخورداری از سطح ویژه وسیع‌تر، دیرتر به حالت اشباع می‌رسد و بنابراین فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتری از خود نشان می‌دهد. بر اساس نتایج به دست آمده، غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به عنوان غلظت بهینه برای هر دو نانوفوتوکاتالیزور تعیین شد.



شکل ۶- (أ) بررسی اثر مدت زمان تابش نور مرئی بر تخریب فوتوکاتالیزوری DR 23 و DB 166 با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH برابر با ۲ در حضور ۱۰ میلی‌گرم نانوفوتوکاتالیزور و بررسی تخریب فوتوکاتالیزوری در غیاب نور و فوتوکاتالیزور، (ب) بررسی اثر مقدار نانوفوتوکاتالیزور بر تخریب فوتوکاتالیزوری DR 23 و DB 166 با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH برابر با ۲ تحت تابش نور مرئی در مدت زمان ۳۰ دقیقه، (ج) بررسی اثر pH بر تخریب فوتوکاتالیزوری DR 23 و DB 166 با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در حضور ۱۰ میلی‌گرم نانوفوتوکاتالیزور تحت تابش نور مرئی در مدت زمان ۳۰ دقیقه و (د) بررسی اثر غلظت اولیه محلول رنگینه بر تخریب DR 23 و DB 166 در pH برابر با ۲ در حضور ۱۰ میلی‌گرم نانوفوتوکاتالیزور، تحت تابش نور مرئی در مدت زمان ۳۰ دقیقه. پیکان مقدار بهینه هر عامل را نشان می‌دهد.

۳-۳- سینتیک واکنش تخریب

با رسم نمودار $\ln([C]_0/[C])$ برحسب زمان، یک خط راست حاصل می‌شود (شکل ۷-آ) که شیب آن مقدار ثابت سرعت واکنش شبه مرتبه اول را نشان می‌دهد. ثابت سرعت شبه مرتبه اول تخریب فوتوکاتالیزوری رنگینه‌های DR 23 و DB 166 در حضور کاتالیست SiW_{11} و نانوکامپوزیت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ در جدول ۱ خلاصه شده است. نتایج نشان می‌دهد که تخریب فوتوکاتالیزوری این دو رنگینه آزو از سینتیک شبه مرتبه اول پیروی می‌کند. ثابت سرعت تخریب DR 23 در مقایسه با DB 166 در حضور SiW_{11} بیشتر است که این می‌تواند به جرم مولکولی کمتر DR 23 مرتبط باشد. به طور کلی، رنگینه‌هایی با جرم مولکولی بالاتر ساختار حجیم‌تری دارند که این موضوع توانایی آن‌ها را برای نفوذ به محل‌های فعال روی سطح فوتوکاتالیزور کاهش می‌دهد. علاوه بر این، رنگینه‌های حجیم ممکن است سطح فوتوکاتالیزور را مسدود کرده و تعداد مکان‌های فعال موجود برای سایر مولکول‌های رنگینه را کاهش دهند [۳۷، ۳۸]. همچنین، در حضور نانوکامپوزیت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ ، ثابت سرعت تخریب هر دو رنگینه در مقایسه با SiW_{11} افزایش می‌یابد. این بهبود می‌تواند به دلیل مساحت سطح ویژه بیشتر نانوکامپوزیت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ و اثر هم‌افزایی بین SiW_{11} و TiO_2 باشد.

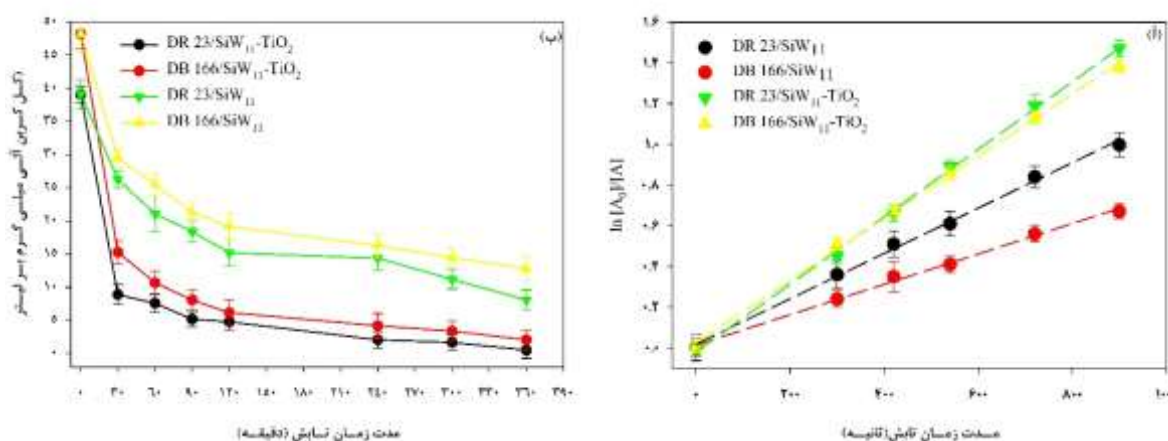
جدول ۱- ثابت سرعت شبه مرتبه اول و ضریب خطی واکنش تخریب فوتوکاتالیزوری DR 23 و DB 166 با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH برابر با ۲ در حضور ۱۰ میلی‌گرم SiW_{11} و $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$

$\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$		SiW_{11}		رنگینه آزو
R^2	$K_{app}(s^{-1})$	R^2	$K_{app}(s^{-1})$	
۰/۹۹۸۶	۰/۰۰۱۷	۰/۹۹۶۹	۰/۰۰۱۱	DR 23
۰/۹۹۸۴	۰/۰۰۱۵	۰/۹۹۶۲	۰/۰۰۰۷	DB 166

۳-۴- معدنی‌شدن DR 23 و DB 166

تغییرات در مقادیر کل کربن آلی^۱ (TOC) بیانگر میزان تخریب یا معدنی‌شدن یک ترکیب آلی در طول زمان تابش است. شکل ۷-ب تغییرات TOC و درصد معدنی‌شدن را طی تخریب فوتوکاتالیزوری رنگینه‌های DR 23 و DB 166 توسط SiW_{11} و $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش مدت زمان تابش، میزان معدنی‌شدن نیز افزایش یافته و این فرآیند پس از رنگ‌زدایی کامل این رنگینه‌های آزو رخ می‌دهد. نکته جالب این است که تغییرات TOC شباهت زیادی به سینتیک تخریب رنگینه دارد. همچنین، نانوکامپوزیت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ در فرآیند معدنی‌شدن این رنگینه‌های آزو، عملکرد بهتری نسبت به SiW_{11} نشان داده است. این بهبود ممکن است به دلیل اثر هم‌افزایی بین SiW_{11} و TiO_2 و کارایی بیشتر نانوکامپوزیت در تخریب ترکیبات آلی باشد.

^۱ Total organic carbon (TOC)



شکل ۷- بررسی (ا) سینتیک واکنش تخریب و (ب) معدنی شدن رنگینه‌های DR 23 و DB 166 با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH برابر با ۲ در حضور ۱۰ میلی‌گرم SiW₁₁-TiO₂ و SiW₁₁

۳-۵- بررسی درصد تخریب رنگینه در نمونه‌های حقیقی

محلول‌هایی با غلظت‌های مشخص از رنگینه‌های DR 23 و DB 166 با نمونه‌های آب رودخانه کر، چاه و چشمه آماده گردید. سپس واکنش تخریب رنگینه تحت شرایط بهینه روی هر کدام از محلول‌ها انجام شد. نتایج به دست آمده (جدول ۳) به خوبی نشان می‌دهد که این فوتوکاتالیزورها توانایی تخریب رنگینه را در نمونه‌های حقیقی دارند.

جدول ۳- مقایسه درصد تخریب رنگینه‌های DR 23 و DB 166 با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در نمونه‌های آزمایشگاهی و حقیقی در pH برابر با ۲ در حضور ۱۰ میلی‌گرم SiW₁₁-TiO₂ تحت نور مرئی در مدت زمان ۳۰ دقیقه (سه بار اندازه‌گیری)

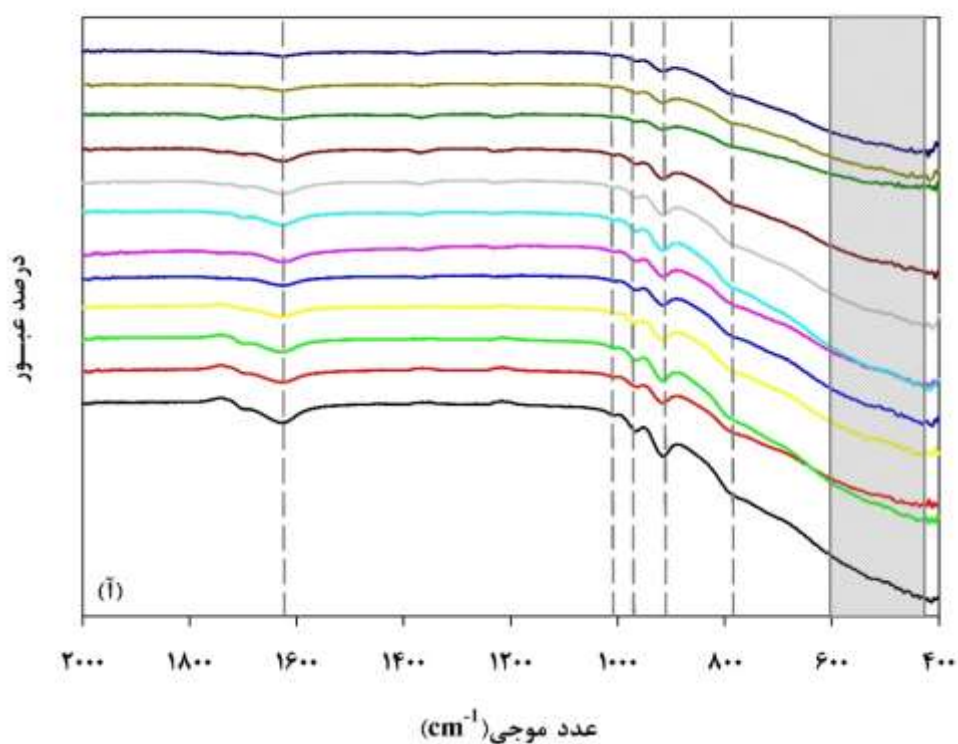
درصد انحراف استاندارد نسبی	درصد بازبایی	درصد تخریب در روش آزمایشگاهی	درصد تخریب	نمونه حقیقی	رنگینه آزو
۲/۵۱	۹۸/۰۶		۹۰/۹۸	رودخانه کر	DR 23
۳/۲۴	۹۸/۹۲	۹۲/۷۸	۹۱/۹۸	چاه	
۴/۲۲	۹۶/۸۴		۸۹/۸۵	چشمه	
۳/۶۵	۹۶/۰۹		۷۰/۸۶	رودخانه کر	DB 166
۲/۶۷	۹۸/۸۸	۷۳/۷۴	۷۲/۹۲	چاه	
۲/۴۹	۹۸/۵۲		۷۲/۶۵	چشمه	

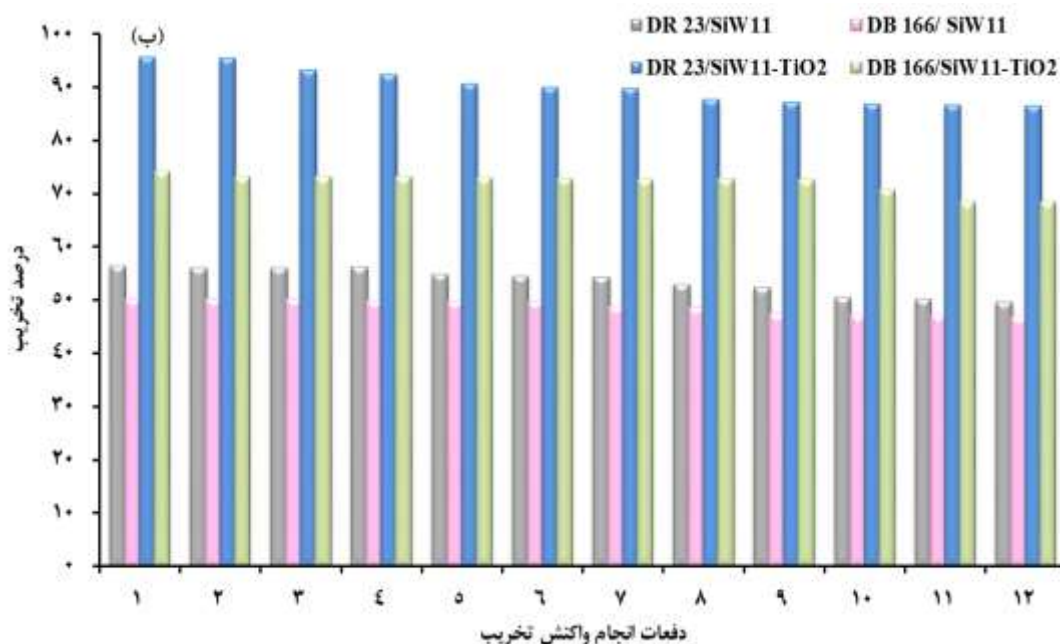
۳-۶- بررسی پایداری و قابلیت استفاده مجدد SiW₁₁-TiO₂

برای درک بهتر ویژگی‌های نانوکامپوزیت SiW₁₁-TiO₂، بررسی پایداری و قابلیت استفاده مجدد آن ضروری است. در این راستا، پس از انجام فرآیند تخریب رنگینه‌های DR 23 و DB 166 با غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، در حضور ۱۰ میلی‌گرم SiW₁₁-TiO₂ در pH برابر با ۲ و به مدت ۳۰ دقیقه، نانوکامپوزیت از محیط واکنش با استفاده از سانتریفیوژ جدا شد. سپس پس از شستشو با آب مقطر و خشک شدن در آن خلأ، مجدداً در واکنش مشابه مورد استفاده قرار گرفت. این فرآیند تا ۱۲ بار تکرار شد.

پایداری نانوکامپوزیت با آنالیز FT-IR در شکل ۸-آ به نمایش درآمده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، نوارهای عبوری مشخص شده با خط چین پس از ۱۲ بار استفاده تغییر قابل توجهی در عدد موجی نداشته‌اند. این نوارهای عبوری به ترتیب از چپ به راست مربوط به ارتعاش خمشی گروه هیدروکسیل (H-O-H) در 1650 cm^{-1} ، ارتعاشات کششی Si-O_a ، W-O_d ، W-O_c و $\text{O}_b\text{-W}$ در عدد موجی 1013 cm^{-1} ، 970 cm^{-1} ، 913 cm^{-1} و 786 cm^{-1} و یک نوار عبوری پهن در محدوده 600 cm^{-1} - 420 cm^{-1} که به ارتعاشات کششی Ti-O و Ti-O-Ti نسبت داده می‌شود.

همچنین، قابلیت استفاده مجدد این نانوکامپوزیت با محاسبه درصد تخریب رنگینه پس از هر بار آزمایش ارزیابی شد. نتایج حاصل در شکل ۸-ب ارائه شده‌اند و نشان می‌دهند که نانوکامپوزیت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ از پایداری بالایی برخوردار بوده و به راحتی قابل بازیافت است. علاوه بر این، با کاهش فعالیت کمتر از ۱۰ درصد پس از چندین بار استفاده، امکان استفاده چندباره از آن را فراهم می‌سازد.

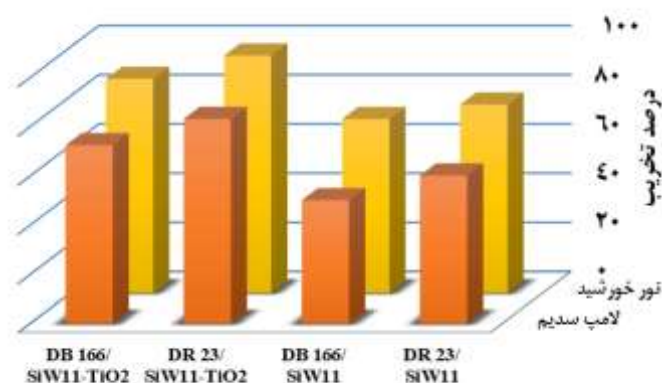




شکل ۸- (آ) پایداری نانوفوتوکاتالیزور $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ در تخریب DR 23 و (ب) قابلیت استفاده مجدد نانوفوتوکاتالیزورهای SiW_{11} و $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ در تخریب DR 23 و DB 166 با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر، pH برابر با ۲، در حضور ۱۰ میلی گرم نانوفوتوکاتالیزور و مدت زمان تابش ۳۰ دقیقه

۳-۷- بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری SiW_{11} و $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ تحت نور خورشید

نتایج بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری SiW_{11} و $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ (۱۰ میلی گرم) در تخریب رنگینه‌های DR 23 و DB 166 با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر در pH برابر با ۲ تحت تابش نور خورشید به مدت زمان ۳۰ دقیقه در شکل ۹ ارائه شده است. این نتایج نشان می‌دهند که فعالیت فوتوکاتالیزوری SiW_{11} و $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ در حضور نور خورشید به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. نور خورشید به دلیل دارا بودن طیف گسترده‌تر که اشعه‌ی ماوراء بنفش با انرژی بالاتر نیز شامل می‌شود، نقش مؤثری در افزایش درصد تخریب رنگینه ایفا می‌کند.

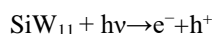
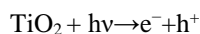


شکل ۹- بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری ۱۰ میلی گرم SiW_{11} و $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ در تخریب DR 23 و DB 166 با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر، pH برابر با ۲ تحت تابش نور خورشید در مدت زمان ۳۰ دقیقه و مقایسه آن با تابش نور لامپ سدیم در شرایط یکسان

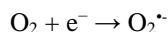
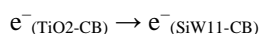
۳-۸- مکانیسم فعالیت فوتوکاتالیزوری $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$

بر اساس نتایج ارائه‌شده، مسیر انتقال الکترون و مکانیسم تخریب رنگینه‌های DR 23 و DB 166 توسط نانوکامپوزیت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ در چهار مرحله زیر انجام می‌شود:

۱- ابتدا TiO_2 و SiW_{11} تحت تابش نور برانگیخته شده و الکترون (e^-) و حفره (h^+) تولید می‌کنند.



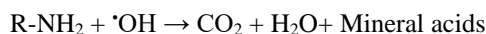
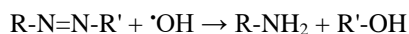
۲- به دلیل اینکه در شرایط عادی بیشتر جفت‌های الکترون-حفره به سرعت با هم ترکیب می‌شوند، این ترکیبات به تنهایی فعالیت فوتوکاتالیزوری پایینی دارند. اما در نانوکامپوزیت $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$ ، به دلیل پایین‌تر بودن سطح انرژی نوار هدایت SiW_{11} نسبت به TiO_2 الکترون‌های تولیدشده روی نوار هدایت TiO_2 به نوار هدایت SiW_{11} مهاجرت می‌کنند و با اکسیژن واکنش داده، رادیکال سوپراکسید ($\text{O}_2^{\cdot-}$) تولید می‌شود.



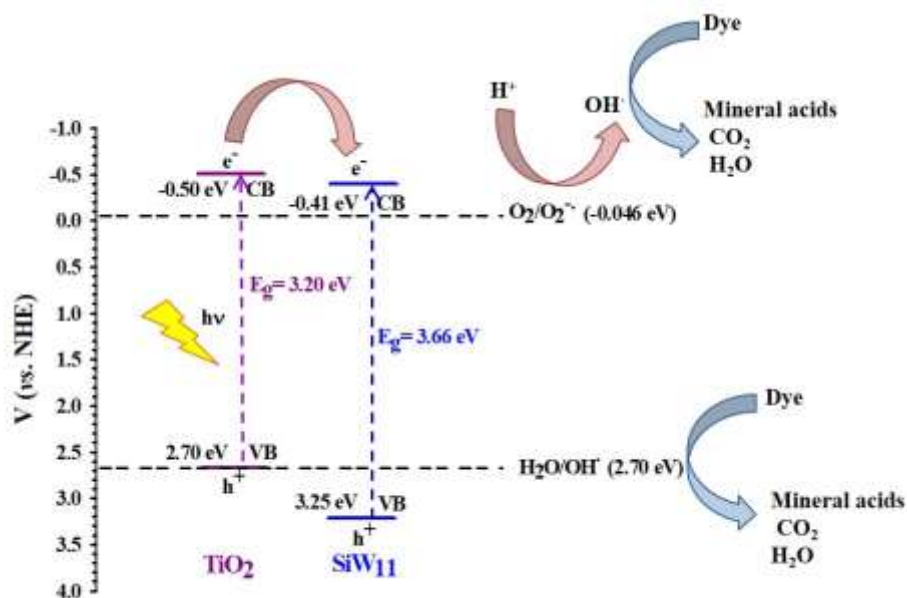
۳- رادیکال سوپراکسید ($\text{O}_2^{\cdot-}$) می‌تواند با H^+ واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل (OH^{\cdot}) ایجاد کند.



۴- این رادیکال‌ها به‌عنوان اکسیدان‌های قوی، مولکول‌های آلی را به طور کامل به اسیدهای معدنی، آب و دی‌اکسید کربن تجزیه می‌کنند [۳۹].



این مکانیسم پیشنهادی به صورت شماتیک در شکل ۱۰ نشان داده شده است. پتانسیل نواز ظرفیت و هدایت مربوط به TiO_2 و SiW_{11} مطابق با مطالعات پیشین گزارش شده است [۴۰].



شکل ۱۰- مکانیسم پیشنهادی فعالیت فوتوکاتالیزوری $\text{SiW}_{11}\text{-TiO}_2$

۴- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از همکاری گروه شیمی دانشگاه هرمزگان و دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت در اجرای این پژوهش صمیمانه قدردانی می‌کنند.

۵- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Karimi-Shamsabadi, M., & Nezamzadeh-Ejehieh, A. (2016). Comparative study on the increased photoactivity of coupled and supported manganese-silver oxides onto a natural zeolite nano-particles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 418, 103-114.
- [2] Dianat, S. (2018). Visible light induced photocatalytic degradation of direct red 23 and direct brown 166 by $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ nanocomposite. *Iranian Journal of Catalysis*, 8(2), 121-132.
- [3] Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the total environment*, 717, 137222.
- [4] Kerrou, M., Bouslamti, N., Raada, A., Elanssari, A., Mrani, D., & Slimani, M. S. (2021). The use of sugarcane bagasse to remove the organic dyes from wastewater. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2021.
- [5] Dawood, S., & Sen, T. (2014). Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents. *Journal of Chemical and Process Engineering*, 1(104), 1-11.

- [6] Ahmad, A., Mohd-Setapar, S. H., Chuong, C. S., Khatoon, A., Wani, W. A., Kumar, R., & Rafatullah, M. (2015). Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC advances*, 5(39), 30801-30818.
- [7] Vishnu, D., Dhandapani, B., Authilingam, S., & Sivakumar, S. V. (2022). A comprehensive review of effective adsorbents used for the removal of dyes from wastewater. *Current Analytical Chemistry*, 18(3), 255-268.
- [8] Devaisy, S., Kandasamy, J., Aryal, R., Johir, M. A. H., Ratnaweera, H., & Vigneswaran, S. (2023). Removal of organics with ion-exchange resins (IEX) from reverse osmosis concentrate. *Membranes*, 13(2), 136.
- [9] Titchou, F. E., Zazou, H., Afanga, H., El Gaayda, J., Akbour, R. A., Nidheesh, P. V., & Hamdani, M. (2021). Removal of organic pollutants from wastewater by advanced oxidation processes and its combination with membrane processes. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 169, 108631.
- [10] Ismail, G. A., & Sakai, H. (2022). Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. *Chemosphere*, 291, 132906.
- [11] Ma, Y., Wang, X., Jia, Y., Chen, X., Han, H., & Li, C. (2014). Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. *Chemical reviews*, 114(19), 9987-10043.
- [12] Peiris, S., de Silva, H. B., Ranasinghe, K. N., Bandara, S. V., & Perera, I. R. (2021). Recent development and future prospects of TiO₂ photocatalysis. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 68(5), 738-769.
- [13] Dette, C., Pérez-Osorio, M. A., Kley, C. S., Punke, P., Patrick, C. E., Jacobson, P., Kern, K. (2014). TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region. *Nano letters*, 14(11), 6533-6538.
- [14] Moafi, H. F. (2016). Photocatalytic self-cleaning properties of lanthanum and silver co-doped TiO₂ nanocomposite on polymeric fibers. *Iranian Journal of Catalysis*, 6(3), 281-292.
- [15] Rostami-Vartooni, A., Nasrollahzadeh, M., Salavati-Niasari, M., & Atarod, M. (2016). Photocatalytic degradation of azo dyes by titanium dioxide supported silver nanoparticles prepared by a green method using *Carpobrotus acinaciformis* extract. *Journal of Alloys and Compounds*, 689, 15-20.
- [16] Vaz, B., & Pérez-Lorenzo, M. (2023). Unraveling structure–performance relationships in porphyrin-sensitized TiO₂ photocatalysts. *Nanomaterials*, 13(6), 1097.
- [17] Qian, R., Zong, H., Schneider, J., Zhou, G., Zhao, T., Li, Y., Pan, J. H. (2019). Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO₂ photocatalysis: An overview. *Catalysis Today*, 335, 78-90.
- [18] Li, S., Cai, J., Wu, X., & Zheng, F. (2018). Sandwich-like TiO₂/ ZnO-based noble metal (Ag, Au, Pt, or Pd) for better photo-oxidation performance: Synergistic effect between noble metal and metal oxide phases. *Applied Surface Science*, 443, 603-612.

- [19] Ran, H., Fan, J., Zhang, X., Mao, J., & Shao, G. (2018). Enhanced performances of dye-sensitized solar cells based on Au-TiO₂ and Ag-TiO₂ plasmonic hybrid nanocomposites. *Applied Surface Science*, 430, 415-423.
- [20] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *science*, 293(5528), 269-271.
- [21] Ma, X., Wang, C., Wu, F., Guan, Y., & Xu, G. (2020). TiO₂ nanomaterials in photoelectrochemical and electrochemiluminescent biosensing. *Surface-modified Nanobiomaterials for Electrochemical and Biomedicine Applications*, 1-17.
- [22] Fielden, J., Sumliner, J. M., Han, N., Geletii, Y. V., Xiang, X., Musaev, D. G., Hill, C. L. (2015). Water splitting with polyoxometalate-treated photoanodes: enhancing performance through sensitizer design. *Chemical science*, 6(10), 5531-5543.
- [23] Shi, H., Yu, Y., Zhang, Y., Feng, X., Zhao, X., Tan, H., Wang, E. (2018). Polyoxometalate/TiO₂/Ag composite nanofibers with enhanced photocatalytic performance under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 221, 280-289.
- [24] Lai, S. Y., Ng, K. H., Cheng, C. K., Nur, H., Nurhadi, M., & Arumugam, M. (2021). Photocatalytic remediation of organic waste over Keggin-based polyoxometalate materials: A review. *Chemosphere*, 263, 128244.
- [25] Ozer, R. R., & Ferry, J. L. (2001). Investigation of the photocatalytic activity of TiO₂-polyoxometalate systems. *Environmental science & technology*, 35(15), 3242-3246.
- [26] Li, K., Guo, Y., Ma, F., Li, H., Chen, L., & Guo, Y. (2010). Design of ordered mesoporous H₃PW₁₂O₄₀-titania materials and their photocatalytic activity to dye methyl orange degradation. *Catalysis Communications*, 11(9), 839-843.
- [27] Khoshnavazi, R., Sohrabi, H., Bahrami, L., & Amiri, M. (2017). Photocatalytic activity in enhancement of TiO₂ nanoparticles with lanthanide ions and sandwich-type polyoxometalates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 83, 332-341.
- [28] Wu, P., Xue, Q., Liu, J., Wang, T., Feng, C., Liu, B., Xue, G. (2021). In Situ Depositing Ag NPs on PDA/SiW₁₁VCo-encapsulated Fe₃O₄/TiO₂ Magnetic Microspheres as Highly Efficient and Durable Visible-light-driven Photocatalysts. *ChemCatChem*, 13(1), 388-396.
- [29] Zhao, X., Zhang, S., Yan, J., Li, L., Wu, G., Shi, W., Cheng, P. (2018). Polyoxometalate-Based Metal-Organic Frameworks as Visible-Light-Induced Photocatalysts. *Inorganic Chemistry*, 57(9), 5030-5037.
- [30] Liu, Y., Tang, C., Cheng, M., Chen, M., Chen, S., Lei, L., Li, L. (2021). Polyoxometalate/Metal-Organic Framework Composites as Effective Photocatalysts. *ACS Catalysis*, 11(21), 13374-13396.
- [31] Tézé, A., & Hervé, G. (1977). Formation et isomérisation des undeca et dodéca tungstosilicates et germanates isomères. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39(6), 999-1002.

- [32] Praveen, P., Viruthagiri, G., Mugundan, S., & Shanmugam, N. (2014). Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles-Synthesized via sol-gel route. *Spectrochim. Acta, Part A*, 117, 622-629.
- [33] Al-Oubidy, E. A., & Kadhim, F. J. (2019). Photocatalytic activity of anatase titanium dioxide nanostructures prepared by reactive magnetron sputtering technique. *Opt. Quantum Electron.* 51(1), 23.
- [34] Ahmadi- Direstani, S., Dianat, S. (2023). A novel bio-electrochemical sensor based on a 1, 4-bis (triphenylphosphonium) butane)₃[SiW₁₁O₃₉Ni(H₂O)]/P@ERGO nanocomposite for the selective determination of l-cysteine and l-tryptophan. *Mater. Adv.*, 4, 5761-5774.
- [35] Sharifi, M., Dianat, S., & Hosseinian, A. (2021). Electrochemical investigation and amperometry determination iodate based on ionic liquid/polyoxotungstate/P-doped electrochemically reduced graphene oxide multi-component nanocomposite modified glassy carbon electrode. *RSC adv.* 11(15), 8993-9007.
- [36] Kepert, D. L., & Kyle, J. H. (1978). Stepwise base decomposition of 12-tungstosilicate(4-). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2), 137-141.
- [37] Asghar, A., Raman, A. A. A., & Daud, W. M. A. W. (2015). Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *J. Cleaner Prod.* 87, 826-838.
- [38] Kalaiarasan, S., Uthirakumar, P., Shin, D.-Y., & Lee, I.-H. (2021). The degradation profile of high molecular weight textile reactive dyes: A daylight induced photocatalytic activity of ZnO/carbon quantum dot photocatalyst. *Environ. Nanotechnol., Monit. Manage.* 15, 100423.
- [39] Li, J.-S., Sang, X.-J., Chen, W.-L., Zhang, L.-C., Zhu, Z.-M., Ma, T.-Y., Wang, E.-B. (2015). Enhanced Visible Photovoltaic Response of TiO₂ Thin Film with an All-Inorganic Donor-Acceptor Type Polyoxometalate. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(24), 13714-13721.
- [40] Cherevan, A. S., Nandan, S. P., Roger, I., Liu, R., Streb, C., & Eder, D. (2020). Polyoxometalates on functional substrates: concepts, synergies, and future perspectives. *Adv. Sci.* 7(8), 1903511.

