

جذب سطحی و تخریب فتوکاتالیزی ماده رنگزای رودامین ب با نانو ذرات کادمیم

سلنید و کادمیم سولفید

مهدی ایرانی*، زهره عبداللهی، الهام سادات فاطمی، سجاد محبی

گروه شیمی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۷/۲۶

تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۷/۱۶

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۲/۲۲

چکیده

در این پژوهش، جذب سطحی و تخریب فتوکاتالیزی ماده رنگزای رودامین ب روی سطوح نانوذرات کادمیم سلنید و کادمیم سولفید بررسی شده است. ابتدا نانوذرات مورد نظر، سنتز و شناسایی شدند. سپس واکنش‌های تخریب فتوکاتالیزی در فتوراکتور شیشه‌ای متصل به یک لامپ تنگستن انجام شد. نتایج نشان دادند که سینتیک واکنش از مکانیسم لنگمویر-هین شل‌وود پیروی می‌کند و مقادیر ثابت تعادل جذب و ثابت سرعت جذب براساس این مکانیسم محاسبه شدند. همچنین نتایج نشان می‌دهند که تخریب فتوکاتالیزی رودامین ب با نانوذرات کادمیم سلنید تحت پرتوهای نور مرئی دارای میزان تخریب فتوکاتالیزی بیشتری نسبت به نانوذرات کادمیم سولفید است. برای به دست آوردن خصوصیات جذب سطحی، سطوح کادمیم سلنید و کادمیم سولفید به ترتیب به صورت نانو خوشه‌های $Cd_{19}Se_{27}H_{16}$ و $Cd_{19}S_{27}H_{16}$ برای سطح (۰۰۱) مدل سازی شدند. سپس جذب سطحی رودامین ب بر روی این نانو خوشه‌ها با روش نظریه تابعی چگالی مطالعه شد و انرژی‌های جذب محاسبه شدند. نتایج محاسبات نشان می‌دهند که انرژی جذب سطحی رودامین ب روی نانوذرات کادمیم سلنید بیشتر از نانوذرات کادمیم سولفید است. این امر نشان دهنده‌ی جذب سطحی بهتر رودامین ب روی نانوذرات کادمیم سلنید است. همچنین محاسبات نشان دادند که مولکول رودامین ب به صورت مولکولی یا غیر تفکیکی بر روی سطوح کادمیم سولفید و کادمیم سلنید جذب می‌شوند.

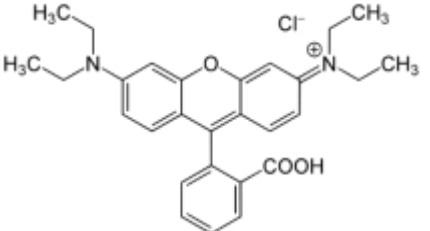
کلمات کلیدی: کادمیم سلنید، کادمیم سولفید، تخریب فتوکاتالیزگری، نانوذرات، نظریه تابعی چگالی.

۱- مقدمه

آلودگی آب ناشی از فاضلاب‌های شهری، کشاورزی و صنایع یک چالش بسیار مهم زیست محیطی در دهه‌های اخیر بوده است. فاضلاب‌های صنعتی شامل ضایعات آلی و غیر آلی هستند و موجب آلودگی جدی محیط زیست می‌شوند. بیشتر این ضایعات شامل مولکول‌های پیچیده رنگ‌ها می‌باشند که بیشتر در صنایع نساجی، چرم، پلاستیک و محصولات آرایشی و بهداشتی استفاده می‌شوند. ورود این مواد به محیط زیست بیشتر از طریق صنایع نساجی رخ می‌دهد، چرا که پس از پایان فرآیند رنگرزی بیش از ۱۵٪ رنگ وارد محیط زیست می‌شود. رودامین ب یکی از رنگدانه‌های مهم صنعتی است که بیشتر در منسوجات و رنگ‌های غذایی استفاده می‌شود. این رنگدانه باعث تحریک چشم، پوست و دستگاه تنفسی می‌شود. تخریب این رنگ در

پساب‌های صنعتی و قبل از ورود به محیط زیست می‌تواند گام مهمی در سلامت موجودات زنده باشد. در جدول ۱، ساختار و برخی از خصوصیات شیمیایی مولکول رودامین ب آورده شده است.

جدول ۱- ساختار مولکولی و ویژگی‌های شیمیایی رودامین ب.

ساختار مولکول	خصوصیات شیمیایی
	فرمول مولکولی $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
	وزن مولکولی ۴۷۹/۰۲g/mol
	ماکزیمم جذب ۵۵۴ nm

تخریب فتوکاتالیزی یکی از موثرترین و ارزان‌ترین روش‌های تخریب ترکیب‌های آلی، از جمله رنگ‌های حاصل از صنایع می‌باشد. فتوکاتالیزرها به عنوان نیمه رسانا [۱]، انواع زیادی از واکنش‌ها مانند تجزیه آب، انتقال هیدروژن، رسوب‌دهی فلزات، ضد عفونی و سم‌زدایی آب و حذف آلاینده‌ها را کاتالیز می‌کنند. تخریب فتوکاتالیزوی همچنین یک فرآیند زیست محیطی بی‌خطر است که در سالهای اخیر به طور گسترده برای تجزیه مواد آلی به کار گرفته شده است. در این زمینه می‌توان از به کارگیری نقاط کوانتومی CdSe برای دکلره کردن محلول ایندیگو کارمین [۲]، برای تخریب چند آلاینده آروماتیکی [۳]، تخریب نوری رودامین ب با استفاده از کامپوزیت Ag_2O/Bi_2O_3 [۴]، تخریب فتوکاتالیزی رودامین ب و رنگ‌های صنعتی با کامپوزیت اکسید روی-گرافن-تیتانیوم اکسید [۵]، تخریب رودامین ب با کامپوزیت‌های Ag_3PO_4 و EB- Ag_3PO_4 با تابش نور مرئی [۶]، واکنش فتوکاتالیزی رودامین ب [۷] و رنگ قرمز آلیزارین [۸] در حضور اکسید روی، تخریب رودامین 6G در محلول آبی با استفاده از نانو ذرات هسته/پوسته Au/Fe_3O_4 [۹]، تخریب رنگ‌های آزو با نانوساختار $Dy_2Ce_2O_7$ [۱۰]، و اکسایش فتوکاتالیزی سولفیدها توسط نانو کامپوزیت $TiO_2@GO-CdSe$ [۱۱]، نام برد. در این پژوهش از نانو فتوکاتالیزرهای کادمیم سولفید و کادمیم سولفید برای تخریب فتوکاتالیزی رودامین ب استفاده شده است.

ساختار کریستالی پایدار کادمیم سولفید ورتزیت می‌باشد. یک مشخصه از ساختار کریستالی کادمیم سولفید، سطوح قطبی آن است که شامل صفحات (۰۰۰۱) و (۰۰۰۲) می‌باشند. سه سطح دیگر کادمیم سولفید (۱۱۰۲)، (۰۱۱۰)، (۰۱۰۱) هستند که سطوح غیرقطبی‌اند و پایداری کمتری نسبت به سطح (۰۰۰۱) دارند [۸]. کادمیم سولفید دو ساختار کریستالی رایج به نام‌های ورتزیت و زینک‌بلاند دارد که به ترتیب شش‌وجهی و مکعبی می‌باشند. ساختار زینک‌بلاند تحت شرایط محیطی مشاهده می‌شود. علاوه بر این ساختار سنگ نمک هم در فشار بالا برای کادمیم سولفید مشاهده می‌شود [۱۲]. ساختار ورتزیت کادمیم سولفید به دلیل پایداری بیشتر و اینکه با روش‌های مختلف سنتز می‌شود، بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته است. سطوح قطبی کادمیم سولفید شامل صفحات (۰۰۰۱) و (۰۰۰۲) هستند. صفحات قطبی پایدارترین صفحات کادمیم سولفید هستند و

سطوح غیر قطبی شامل صفحات (۰۶۱۰)، (۰۳۱۱) و (۲۱۱۰) می‌باشند [۱۲].

محاسبات نظری دیدگاه‌های مفید و مهمی را در واکنش‌های شیمیایی ارائه می‌دهند که از طریق مشاهدات تجربی امکان‌پذیر نیستند. در چند دهه اخیر، نظریه تابعی چگالی به عنوان یک ابزار مفید و جایگزین، برای مطالعه ماکرومولکول‌ها و به ویژه سیستم‌های شیمیایی آلی و معدنی مورد توجه قرار گرفته است. نظریه تابعی چگالی، یک روش کارآمد برای تعیین ساختار الکترونی، انرژی و ساختار هندسی نانوحوشه‌های فلزی است. امروزه از نانو خوشه‌ها برای مطالعه نظری انرژی جذب سطحی و هندسه جذب استفاده می‌شود [۱۳]. در روش خوشه‌های، مولکول جذبی به همراه تعدادی از اتم‌های سطحی و زیرین مجاور سطح نانو ساختار برداشته شده و یک خوشه مجزای کوچک را تشکیل می‌دهد. سپس، محاسبات لازم برای این خوشه با استفاده از روش‌های متداول کوانتومی از جمله نظریه تابعی چگالی انجام می‌شود. در این روش برای اجتناب از حرکت‌های غیر واقعی اتم‌های سطحی و سایر اتم‌های خوشه، مراکز اتمی مربوط به خوشه ثابت نگه داشته می‌شوند. همچنین برای ممانعت از توزیع بار غیرمنطقی در اتم‌های حاشیه مدل و خنثی کردن اتم از نظر بار، تعدادی اتم هیدروژن به اتم‌های حاشیه خوشه اضافه می‌شود. ساختارهای خوشه‌ای برای مدل کردن ساختارهای حقیقی نیز بسیار مناسب می‌باشند و در این راستا می‌توان به کارهای انجام شده در مراجع [۱۴-۱۷] اشاره کرد. در کار حاضر اثر فتوکاتالیزی نانو ذرات کادمیم سلنید و کادمیم سولفید برای تخریب رودامین ب بررسی شده و سپس خواص جذبی و مولکولی رودامین ب بر روی این دو نانو کاتالیزگر با روش نظریه تابعی چگالی بررسی می‌شود.

۲- عملیات آزمایشگاهی و روش‌های محاسباتی

۲-۱- عملیات آزمایشگاهی

در جدول ۲ مشخصات مواد استفاده شده از جمله درصد خلوص و کارخانه سازنده آن‌ها، برای تخریب فتوکاتالیزی و سنتز نانو ذرات کادمیم سلنید و کادمیم سولفید آورده شده است. این مواد بدون خلوص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

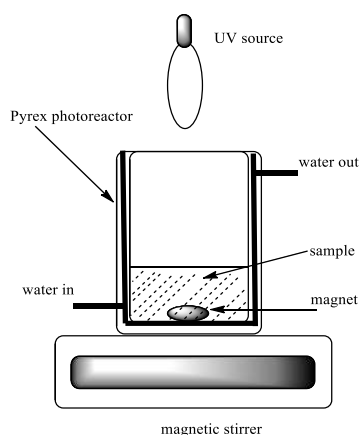
جدول ۲- مواد مورد استفاده در تخریب فتوکاتالیزی و سنتز نانو ذرات کادمیم سلنید و کادمیم سولفید.

شرکت سازنده	درصد خلوص	ماده
مرک آلمان	٪۹۹	پودر سلنیم
آلدریچ	٪۹۸	سدیم تترا هیدروبورات
آلدریچ	٪۹۹	کادمیم کلرید
آلدریچ	-	سدیم هیدروکسید
مرک آلمان	٪۹۸	رودامین ب
مرک آلمان	٪۹۸	L-سیستئین
مرک آلمان	٪۹۸	سدیم سولفید

برای اندازه‌گیری جذب نوری از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis دو پرتویی مدل SPEKOL 2000 ساخت شرکت Analytick

Jena استفاده شده است. برای شناسایی نانوذرات سنتز شده از دستگاه EDX Spectrophotometer ساخت شرکت Zeiss، در آنالیز EDAX استفاده شد. تصاویر SEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN گرفته شده است.

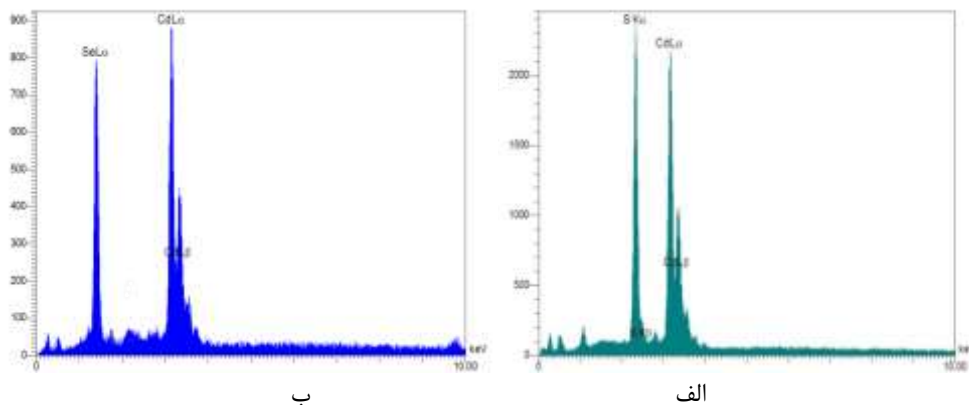
راکتور انجام واکنش ظرف دو جداره شیشه‌ای با ظرفیت ۳۰ میلی لیتر، دارای ورودی و خروجی آب به منظور ثابت نگه داشتن دمای محیط واکنش است. از لامپ تنگستن ۵۰۰ وات به منظور پرتو دهی به محتوای داخل راکتور با نور مرئی استفاده شد (در شکل ۱، شمایی از راکتور انجام آزمایش نشان داده شده است).



شکل ۱- راکتور انجام آزمایش فتوکاتالیزی.

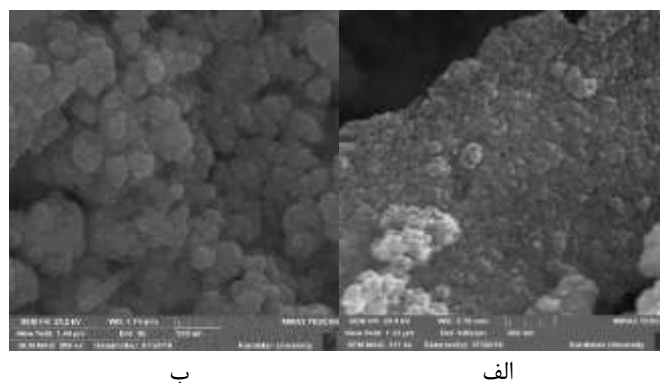
نانو ذرات کادمیم سولفید بر اساس روش قوتوب و همکاران [۱۸] سنتز شدند. ابتدا ۱۰ میلی لیتر محلول آبی کادمیم نیترات (۰/۰۰۸۵ مولار)، قطره قطره به ۱۰ میلی لیتر محلول آبی سدیم سولفید (۰/۰۱ مولار) اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۵ ساعت روی همزن مغناطیسی به هم زده شد. سپس مخلوط به دست آمده سانتیفریوژ شد. رسوب حاصله چند بار با آب دو بار تقطیر شسته شد و سپس در آون خشک شد. نانو ذرات کادمیم سولفید بر اساس روش لیو و همکاران [۱۹] سنتز شدند. برای سنتز این نانوذرات، ۰/۷۵ میلی مول از پودر سلنیم و ۱۰ میلی مول سدیم بور هیدرات به ۵ میلی مول آب دو بار تقطیر و تحت اتمسفر نیتروژن اضافه شد. مخلوط به‌طور مداوم توسط همزن مغناطیسی به هم زده شد تا رنگ تیره ناپدید شود و محلول بی رنگ حاوی سلنیم تشکیل شود. در یک ظرف مجزا، ۰/۴ میلی مول کادمیم کلرید دو آبه و ۰/۶۵ میلی مول L-سیستئین در ۳۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل شدند. سپس با کمک سدیم هیدروکسید ۱ مولار، pH این محلول به ۹ رسید تا محلول حاوی کادمیم تشکیل گردد. در ادامه دو محلول تشکیل شده به هم اضافه شد و با گاز نیتروژن به مدت ۳۰ دقیقه اکسیژن زدایی شد. محلول حاصله به اتوکلاو با دمای ۶۰°C منتقل شد. بعد از ۴۰ دقیقه محلول را از اتوکلاو خارج کرده و اجازه داده شد تا در دمای اتاق سرد شود. سپس محلول را سانتیفریوژ کرده و رسوب جمع شده چندین بار با آب دو بار تقطیر و اتانول شسته شد. در نهایت رسوب جدا شده به مدت ۱۲ ساعت در آون خلأ با دمای ۶۰°C خشک شد.

جهت شناسایی و تایید عناصر تشکیل دهنده کاتالیزگرهای کادمیم سولفید و کادمیم سلنید از طیف EDAX استفاده شد. طیف EDAX نانوذرات کادمیم سولفید و کادمیم سلنید به ترتیب در شکل ۲-الف و شکل ۲-ب نشان داده شده است. مطابق شکل ۲-الف، پیک جذبی عنصر گوگرد در ناحیه ۲/۳ الکترون ولت و پیک $L\alpha$ و $L\beta$ کادمیم به ترتیب در نواحی ۳/۲ و ۳/۴ کیلو الکترون ولت مشاهده می شود. این نتایج در توافق با طیف EDAX در مراجع [۱۸] و [۲۰] می باشند. مطابق شکل ۲-ب، پیک جذبی عنصر سلنیم در ناحیه ۱/۴ کیلو الکترون ولت و پیک $L\alpha$ و $L\beta$ کادمیم به ترتیب در نواحی ۳/۱۴ و ۳/۳ کیلو الکترون ولت مشاهده می شوند. این نتایج در توافق با طیف EDAX در مرجع [۲۱] می باشند.



شکل ۲- طیف EDAX ذرات نانو کادمیم سولفید و (ب) کادمیم سلنید.

شکل ۳ تصاویر SEM نانوذرات کادمیم سولفید و کادمیم سلنید را نشان می دهد. این تصاویر با میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شده است. براساس این تصاویر مورفولوژی ذرات به شکل کروی بوده و اندازه نانوذرات کادمیم سولفید و کادمیم سلنید به ترتیب ۴۰ تا ۵۰ و ۱۵ تا ۲۵ نانومتر است.



شکل ۳- طیف SEM ذرات نانو کادمیم سولفید و (ب) کادمیم سلنید.

۲-۲- جزئیات محاسباتی

ساختارهای هندسی مواد اولیه شامل رودامین ب و مدل کلاستر نانو ذرات، با نظریه تابعی چگالی و با استفاده از نرم افزار

گوسین ۰۹ [۲۲] بهینه شده‌اند. در این بهینه‌سازی‌ها از تابعی هیبریدی B3LYP [۲۳] و مجموعه پایه 6-31G برای اتم‌های C, H, O, N, S و برای اتم‌های Cd و Se از شبه پتانسیل و مجموعه پایه LANL2DZ [۲۴] استفاده شده است. پس از انجام محاسبات بهینه‌سازی هندسی، محاسبات فرکانس برای تایید نقاط ایستا و تعیین انرژی نقطه صفر ارتعاشی انجام شد. از داده‌های حاصل از محاسبات فرکانس در محاسبه پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی واکنش‌ها استفاده شده است. مجموعه پایه استفاده شده در محاسبات فرکانس مشابه محاسبات بهینه‌سازی می‌باشد. همانطور که در ادامه بحث خواهد شد تعدادی از اتم‌های مدل‌های محاسباتی در موقعیت خود ثابت نگه داشته می‌شوند. این امر به دلیل اجتناب از حرکت‌های غیر واقعی اتم‌های سطح و کاهش هزینه محاسبات می‌باشد. همانطور که اسپنسر و همکارانش در مورد جذب نیترو اکساید بر روی سطوح اکسید روی اشاره کرده‌اند، جذب سطحی تاثیرپذیری کمی روی هندسه جذب دارد [۲۵]. انرژی‌های جذب (E_{ads}) با استفاده از معادله ۱ محاسبه شدند.

$$E_{ads} = E(\text{RhB} + \text{cluster}) - E(\text{RhB}) - E(\text{cluster}) \quad (1)$$

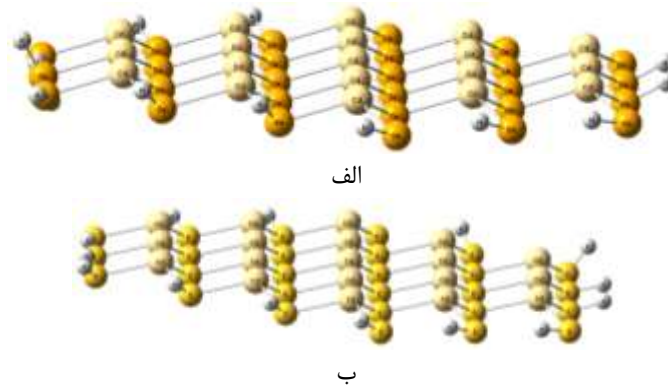
که در آن $E(\text{RhB} + \text{cluster})$ انرژی کل سطح به همراه رودامین ب جذب شده روی آن، $E(\text{RhB})$ انرژی الکترونی کل مولکول رودامین ب جذب نشده، و $E(\text{cluster})$ انرژی الکترونی کلاستر بدون رودامین ب می‌باشند. محاسبه تغییرات آنتالپی جذب (ΔH_{ads}) برای حالت‌های مختلف نیز با استفاده از معادله ۲ صورت گرفته است. در این معادله، ϵ_0 انرژی نقطه صفر ارتعاشی است و H_{corr} از معادله ۳ محاسبه می‌شود.

$$\Delta H_{ads}(298\text{ K}) = \sum_{\text{products}}(\epsilon_0 + H_{corr}) - \sum_{\text{reactants}}(\epsilon_0 + H_{corr}) \quad (2)$$

$$H_{corr} = E_{\text{ele}} + k_B T \quad (3)$$

در معادله ۳، E_{ele} ، k_B ، و T به ترتیب نشان دهنده انرژی الکترونی سیستم مربوطه، ثابت بولتزمن و دمای ۲۹۸ کلین می‌باشند. همانطور که در بخش مقدمه گفته شد، برای بررسی خواص نانوذرات با استفاده از روش‌های نظری نیاز به مدلی از سطح نانوذره می‌باشد. این مدل با برداشتن خوشه‌ای از نانوذره مورد نظر و طوری که سطح مورد نظر در بالای خوشه باشد، ساخته می‌شود. در این پژوهش سطح پایدار (۰۰۱) برای نانوذرات کادمیم سلنید و کادمیم سولفید براساس ساختار کریستالی آنها مدل‌سازی شد. برای مدل‌سازی سطح نانوذره کادمیم سلنید مدل خوشه‌ای دو لایه‌ای در نظر گرفته شد. در شکل ۴-الف ساختار مدل خوشه‌ای نانوذره کادمیم سلنید نشان داده شده است. این خوشه شامل ۱۹ اتم کادمیم و ۲۷ اتم سلنیم می‌باشد. برای جلوگیری از انتقال بار غیر واقعی، اتم‌های سلنیم انتهایی با اضافه کردن اتم‌های هیدروژن (۱۶ اتم هیدروژن برای حفظ استوکیومتری) به صورت دستی اشباع شدند، در نتیجه فرمول مولکولی $\text{Cd}_{19}\text{Se}_{27}\text{H}_{16}$ برای مدل حاصل شد. به طور مشابه مدل سطح نانوذره کادمیم سولفید، خوشه‌ای شامل ۱۹ اتم کادمیم و ۲۷ اتم سولفور است که از ساختار توده‌ای کادمیم سولفید

بریده و ۱۶ اتم هیدروژن به آن اضافه شده است. مدل این سطح دارای فرمول مولکولی $Cd_{19}S_{27}H_{16}$ می‌باشد. مدل سطح برای نانو ذره کادمیم سولفید در شکل ۴-ب نشان داده شده است. بعد از مدل‌سازی، اتم‌های هیدروژن اضافه شده بهینه شدند.



شکل ۴- ساختار مدل خوشه‌ای (الف) کادمیم سولفید و (ب) کادمیم سولفید. وجوه کادمیم به سمت بالا و وجوه سولفید به سمت پایین هستند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج تجربی

در این بخش، داده‌ها و نتایج مربوط به کاربرد نانو فتوکاتالیزگرهای کادمیم سولفید و کادمیم سولفید در تخریب محلول‌های آبی رودامین ب بررسی شده و اثر غلظت اولیه و بازده تخریب، ثابت سرعت و ثابت تعادل واکنش‌های تخریب فتوکاتالیزی با استفاده از مدل لانگمیر-هینشل وود به دست می‌آیند.

جهت مطالعه اثر غلظت اولیه رودامین ب در میزان تخریب فتوکاتالیزی، ۱۰ میلی لیتر از محلول‌های رودامین ب، با محدوده غلظتی ۱۰-۲۵ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد. محلول‌ها به مدت ۲ دقیقه، در غیاب نور و در حضور ۰/۰۲ گرم فتوکاتالیزگر بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شدند. سپس از محلول‌ها برای اندازه‌گیری جذب و غلظت رودامین ب نمونه برداری شد. در ادامه محلول‌های حاوی کادمیم سولفید و کادمیم سولفید به ترتیب به مدت ۱۰ و ۱۸ دقیقه تحت پرتوهای نور مرئی قرار گرفتند. در بازه‌های زمانی دو دقیقه‌ای از محلول‌ها نمونه برداری شد و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتویی در حداکثر طول موج جذبی رودامین ب (۵۵۴ نانومتر)، جذب محلول و سپس غلظت آن تعیین شد. در هر مرحله مقدار فتوکاتالیزگر و حجم محلول ثابت بوده و تنها غلظت اولیه محلول تغییر داده شد. درصد تخریب فتوکاتالیزی رودامین ب ($X\%$) برای فتوکاتالیزگرهای کادمیم سولفید و کادمیم سولفید تحت پرتوهای نور مرئی در جدول ۳ خلاصه شده است. این مقادیر با استفاده از معادله ۴ محاسبه شده‌اند. در معادله ۴، C_0 غلظت اولیه و C_f غلظت نهایی رودامین ب می‌باشد.

$$\%X = ((C_0 - C_f) / C_0) \times 100\% \quad (4)$$

نتایج خلاصه شده در جدول ۳ نشان می‌دهند که با کاهش غلظت رودامین ب، درصد تخریب فتوکاتالیزی افزایش می‌یابد. با

افزایش غلظت اولیه، مولکول‌های بیشتری روی سطح نانو ذرات کادمیم سلنید و کادمیم سولفید جذب شده و تعداد زیاد مولکول‌های جذب سطحی شده یک اثر محدود کننده برای واکنش با حفره‌های تولید شده یا رادیکال‌های هیدروکسیل دارند. از طرفی دیگر، این افزایش غلظت باعث می‌شود که مولکول‌های موجود، نور تابشی را جذب و مانع رسیدن فوتون به سطح فتوکاتالیزگر و تولید جفت الکترون-حفره شوند. بنابراین بازده تخریب کاهش می‌یابد. با توجه به داده‌های جدول ۳، با وجود این که مدت زمان تابشی نور مرئی برای محلول‌های کادمیم سلنید کمتر بوده، ولی درصد تخریب فتوکاتالیزی رودامین ب با این نانو ذرات نسبت به تخریب فتوکاتالیزی با نانو ذرات کادمیم سولفید بیشتر است. این نشان دهنده آن است که نانو ذرات کادمیم سلنید کارایی بالاتری در تخریب رودامین ب دارند.

جدول ۳- میزان درصد تخریب فتوکاتالیزی رودامین ب بعد از ۱۰ دقیقه پرتو دهی نور مرئی در حضور فتوکاتالیزگر کادمیم سلنید و بعد از ۱۸ دقیقه پرتو دهی نور مرئی برای کادمیم سولفید.

%X		C ₀ (mg/L)
CdS	CdSe	
۸۸ ± ۳	۹۱ ± ۴	۱۰
۸۴ ± ۳	۹۰ ± ۴	۱۵
۸۰ ± ۲	۸۱ ± ۲	۲۰
۸۰ ± ۲	۷۸ ± ۱	۲۵

در جدول ۴ میزان تخریب فتوکاتالیزی رودامین ب با کاتالیزگرهای مختلف که در سال‌های گذشته برر سی شده، آورده شده است [۴،۶] و [۲۶-۳۳]. نکته بارز در مورد فتوکاتالیزگرهای به کار رفته در این پژوهش در مقایسه با کارهای دیگر، استفاده از نور مرئی در فرآیند تخریب است. منابع نور مرئی نسبت به نور فرابنفش ارزان‌تر هستند و بر خلاف منابع فرابنفش نیاز به عینک مخصوص و حفاظت دستگاهی برای جلوگیری از درز نور ندارند. از این رو کار کردن با نور مرئی کم‌هزینه تر و کم‌خطرتر است. مهم‌تر از همه، تابش آفتاب یک منبع عظیم نور مرئی می‌باشد که می‌تواند با فتوکاتالیزگرهای به کار رفته در این پژوهش برای تصفیه پساب‌های صنعتی استفاده شود. همانطور که در جدول ۴ مشاهده می‌کنیم زمان تخریب رودامین ب با فتوکاتالیزگرهای استفاده شده در این پژوهش نسبت به فتوکاتالیزگرهای استفاده شده در پژوهش‌های گذشته کمتر ولی درصد تخریب بیشتر است.

جدول ۴- نتایج تخریب فتوکاتالیزی رودامین ب با کاتالیزگرهای مختلف در سال‌های گذشته.

مرجع	C_0	درصد تخریب	زمان تابش‌دهی	نوع نور	فتوکاتالیزگر
[۳۰]	۲۰ میلی گرم بر لیتر	۶۵	۲۴۰ دقیقه	مرئی	Bimetal Codoped TiO ₂
[۲۷]	۱۰ میلی گرم بر لیتر	۹۴	۶۰ دقیقه	مایکروویو	Bi ₂ WO ₆
[۲۹]	۱۰ ^{-۴} مول بر لیتر	۹۲	۲۴۰ دقیقه	مرئی	BiVO ₄
[۲۶]	۱۰ ^{-۵} مول بر لیتر	۷۴	۱۸۰ دقیقه	ماورابنفش	TiO ₂
[۳۱]	۱۰ میلی گرم بر لیتر	۹۵	۷۰ دقیقه	ماورابنفش	ZnO
[۲۸]	۱۵ میلی گرم بر لیتر	۹۶	۱۸۰ دقیقه	مرئی	Ag ₃ PO ₄
[۳۲]	۱۰ ^{-۵} × ۵ مول بر لیتر	۵۶	۱۵۰ دقیقه	تاریکی	CdSe-graphene
[۳۳]	۱۰ میکرومول بر لیتر	۵۰	۲۴۰ دقیقه	ماورابنفش	Graphene-CdSe
[۴]	۱۰ میلی گرم بر لیتر	۶۶/۴	۶۰ دقیقه	مرئی	Ag ₂ O/Bi ₂ O ₃
[۶]	۲۰ میلی گرم بر لیتر	۹۵	۲۱ دقیقه	مرئی	Ag ₃ PO ₄ @g-C ₃ N ₄
*	۱۰-۲۵ میلی گرم بر لیتر	۸۹	۱۸ دقیقه	مرئی	CdS
*	۱۰-۲۵ میلی گرم بر لیتر	۹۱	۱۰ دقیقه	مرئی	CdSe

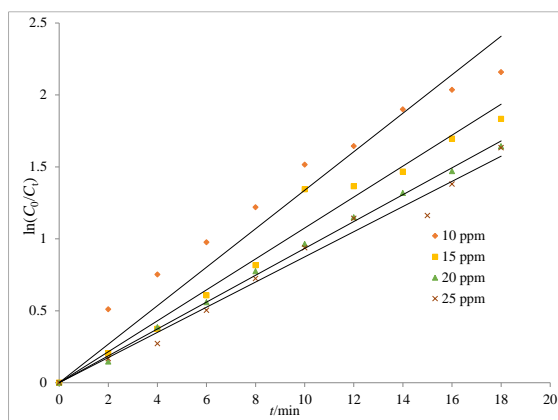
*نانوذرات سنتز شده برای تخریب رودامین ب در این پژوهش است.

واکنش‌های فتوکاتالیزی مطالعه شده در سال‌های اخیر نشان می‌دهد که این واکنش‌ها از سینتیک شبه مرتبه اول پیروی می‌کنند [۳۴]. فرم انتگرالی معادله شبه مرتبه اول در معادله ۵ آمده است

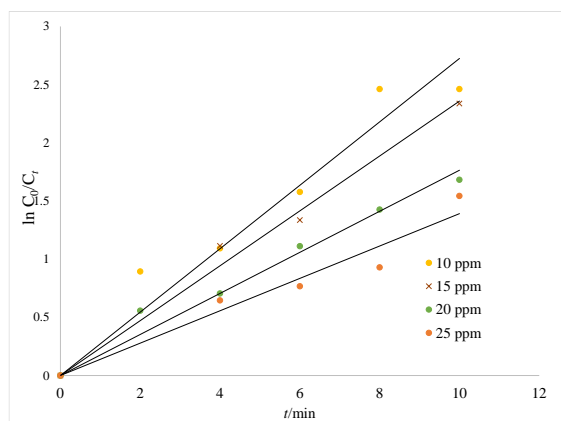
$$\ln(C_0/C_t) = k_{obs}t \quad (۵)$$

در این معادله، k_{obs} ، t و C_t به ترتیب نشان دهنده ثابت سرعت مشاهده شده شبه مرتبه اول، زمان و غلظت رودامین ب در زمان t می‌باشند. نمودار $\ln(C_0/C_t)$ نسبت به زمان برای واکنش تخریب فتوکاتالیزی رودامین ب با نانو ذرات در شکل ۵ رسم شده است. از روی شیب این نمودارها، ثابت سرعت مشاهده شده k_{obs} ، به دست آمده و در جدول ۵ خلاصه شده است. با توجه به خطی بودن نمودارهای $\ln(C_0/C_t)$ نسبت به زمان در شکل ۵ و ضریب همبستگی (R^2) نزدیک به یک برای ثابت سرعت مشاهده شده در جدول ۵، می‌توان نتیجه گرفت که تخریب فتوکاتالیزی رودامین ب از معادله سرعت شبه مرتبه اول پیروی می‌کند. با توجه به داده‌های جدول ۵ مشاهده می‌کنیم که با افزایش غلظت اولیه رودامین ب، ثابت سرعت مشاهده شده شبه مرتبه اول تخریب فتوکاتالیزی کاهش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود که ثابت سرعت شبه مرتبه اول در استفاده از نانو ذرات کادمیم سلنید بیشتر از کادمیم سولفید است.

در انتهای جدول ۵ مقادیر ثابت سرعت به دست آمده از این کار با مقادیر به دست آمده با کاتالیزگرهای دیگر مقایسه شده است. با توجه به این داده‌ها مقادیر ثابت سرعت برای کاتالیزگرهای دیگر به عنوان شاهد مانند Bi₂WO₆ و TiO₂ کمتر از کاتالیزگرهای مورد استفاده در این پژوهش می‌باشد. ثابت‌های سرعت بالا برای تخریب رودامین ب با نانو ذرات کادمیم سلنید و کادمیم سولفید نشانگر کارایی مناسب این نانوذرات در فرایند تخریب مواد آلی می‌باشد.



الف



ب

شکل ۵- نمودار $\ln(C_0/C_t)$ نسبت به زمان در تعیین k_{obs} تخریب فتوکاتالیزی رودامین ب در غلظت‌های اولیه مختلف رودامین ب (الف) در حضور نانو ذرات کادمیم سولفید و (ب) در حضور نانو ذرات کادمیم سولفید.

جدول ۵- ثابت سرعت شبه مرتبه اول مشاهده شده، ضرایب همبستگی و معکوس ثابت سرعت تخریب فتوکاتالیزی رودامین ب توسط نانو ذرات کادمیم سولفید و کادمیم سولفید*

Co(ppm)	CdS			CdSe		
	$k_{obs}(\text{min}^{-1})$	R^2	$1/k_{obs}(\text{min})$	$k_{obs}(\text{min}^{-1})$	R^2	$1/k_{obs}(\text{min})$
۱۰	۰/۱۳۳۸	۰/۹۴۱۳	۷/۴۷	۰/۲۷۲۵	۰/۹۴۰۵	۳/۶۷
۱۵	۰/۱۰۷۵	۰/۹۷۴۸	۹/۳۰	۰/۲۳۵۸	۰/۹۸۷۱	۴/۲۴
۲۰	۰/۰۹۳۳	۰/۹۹۷۸	۱۰/۷۲	۰/۱۷۶۵	۰/۹۷۲۸	۵/۶۷
۲۵	۰/۰۸۷۵	۰/۹۸۳۰	۱۱/۴۳	۰/۱۳۹۱	۰/۹۴۳۹	۷/۱۹
		کاتالیزگر	مرجع			
	۰/۰۴۵۴	Bi_2WO_6	[۲۷]			
	۰/۰۲۳۱	Bi_2WO_6	[۳۵]			
	۰/۰۰۸۹	CdSe-graphene-TiO ₂	[۳۶]			
	۰/۰۰۰۸	TiO ₂ -coated activated carbon	[۳۷]			
	۰/۰۴۵	UV/H ₂ O ₂	[۳۸]			

* ثابت سرعت شبه مرتبه اول مشاهده شده، ضرایب همبستگی و معکوس ثابت سرعت مشاهده شده شبه مرتبه اول تخریب فتوکاتالیزی رودامین ب توسط فتوکاتالیزگر کادمیم سولفید و کادمیم سولفید در غلظت‌های اولیه مختلف. در قسمت پایین جدول مقادیر ثابت سرعت به دست آمده از این کار با مقادیر به دست آمده با کاتالیزگرهای دیگر مقایسه شده است.

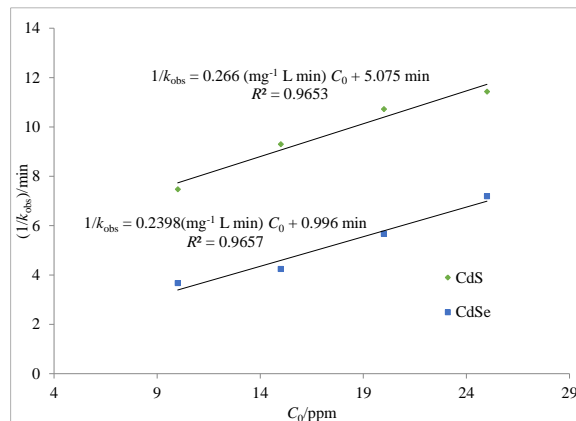
معادله بین سرعت تخریب اولیه (r_0) و غلظت اولیه سوبسترا برای فرآیندهای تخریب فتوکاتالیزگری ناهمگن توسط مدل لانگمویر-هینشل‌وود توصیف می‌شود. این مدل در معادله ۶ و معادله ۷ خلاصه شده است.

$$r_0 = k_c((K[C]_0)/(1+K[C]_0)) = k_{obs} [C]_0 \quad (۶)$$

$$1/k_{obs} = 1/k_c K + C_0/k_c \quad (۷)$$

در این روابط K و k_c به ترتیب، ثابت تعادل جذب لانگمویر-هینشل‌وود و ثابت سرعت جذب روی سطح فتوکاتالیزگر می‌باشند. برای محاسبه ثابت تعادل واکنش‌های تخریب فتوکاتالیزی رودامین ب بر طبق مدل لانگمویر-هینشل‌وود (معادله ۷)، نمودار عکس ثابت سرعت مشاهده شده $(k_{obs})^{-1}$ ، نسبت به غلظت اولیه رسم شد (شکل ۶). با توجه به معادله ۷، شیب این نمودارها تعیین کننده عکس ثابت سرعت جذب ($1/k_c$) و عرض از مبدا این نمودارها برابر با $1/k_c K$ می‌باشد. ضرایب همبستگی نمودار عکس ثابت سرعت مشاهده شده $(k_{obs})^{-1}$ ، نسبت به غلظت اولیه در حضور فتوکاتالیزگرهای کادمیم سولفید و کادمیم سلنید نزدیک به عدد ۱ و به ترتیب برابر ۰/۹۶۵۳ و ۰/۹۶۵۷ می‌باشند. این مقادیر ضرایب همبستگی نشان می‌دهند که تخریب فتوکاتالیزی رودامین ب روی نانو ذرات کادمیم سولفید و کادمیم سلنید از مدل لانگمویر-هینشل‌وود پیروی می‌کند. از روی شیب و عرض از مبدا نمودارهای شکل ۶ مقادیر ثابت تعادل جذب رودامین ب روی نانو ذرات کادمیم سولفید و کادمیم سلنید محاسبه و در جدول ۶ خلاصه شده است. با توجه به داده‌های جدول ۶ مشاهده می‌کنیم که مقادیر ثابت تعادل برای کادمیم سلنید بیشتر از کادمیم سولفید است (۰/۲۴۰ در برابر ۰/۰۵۲ $L \cdot mg^{-1}$)، بنابراین کادمیم سلنید، مولکول رودامین ب را با انرژی بیشتری جذب می‌کند و به عبارت دیگر این مولکول به پایداری ترمودینامیکی بیشتری بر روی سطح کادمیم سلنید می‌رسد. همچنین ثابت سرعت واکنش تخریب سطحی نیز برای کادمیم سلنید بیشتر است ($4/17 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ در برابر $4/17 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$). در نتیجه رودامین ب روی سطح کادمیم سلنید راحتتر جذب شده و سریعتر تخریب می‌شود.

مقادیر کوچک ثابت تعادل جذب نشان دهنده میزان جذب کم رودامین ب و واجذب بیشتر محصولات اکسایشی در روی سطح نانو کاتالیزرها است. این امر تایید کننده فعالیت بالای کاتالیزگری می‌باشد. همچنین، مقادیر ثابت تعادل جذب به دست آمده در این پژوهش در توافق خوبی با مقادیر ثابت تعادل جذب در نانوساختار مشابه گزارش شده در منابع علمی مانند نانو پودر ZnO با مقدار $0/354 \text{ L mg}^{-1}$ می‌باشد [۳۹].



شکل ۶- نمودار $1/k_{obs}$ تخریب فتوکاتالیزی رودامین ب به غلظت اولیه آن. معادله خطوط و ضرایب همبستگی روی نمودار آورده شده است.

جدول ۶- ثابت سرعت جذب، ثابت تعادل جذب و ضرایب همبستگی نمودارهای شکل ۶ تخریب فتوکاتالیزی رودامین ب روی نانو ذرات کادمیم سولنید و کادمیم سولفید.

R^2	K (L mg ⁻¹)	k_c (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	
۰/۹۶۵۷	۰/۲۴۰	۴/۱۷	کادمیم سولنید
۰/۹۶۵۳	۰/۰۵۲	۳/۷۷	کادمیم سولفید

۳-۲- نتایج نظری

نتایج قسمت تجربی کار نشان داد که جذب رودامین ب روی فتوکاتالیزگرها از مدل لانگمویر-هینشلوود پیروی می کنند. از آن جایی که در این مکانیسم مرحله تعیین کننده سرعت، جذب سطحی ترکیبات بر روی فتوکاتالیزگر می باشد، بنابراین مطالعه سینتیک واکنش های تخریب فتوکاتالیزی از طریق بررسی جذب سطحی امکان پذیر است. در این بخش با استفاده از شیمی محاسباتی به مطالعه جذب سطحی رودامین ب بر روی نانو ذرات کادمیم سولنید و کادمیم سولفید می پردازیم.

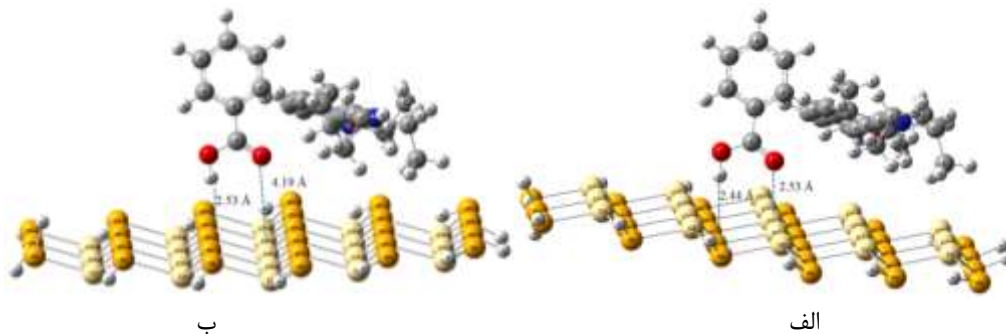
برای بررسی نظری برهمکنش رودامین ب با نانو ذرات کادمیم سولنید و کادمیم سولفید، ابتدا ساختارهای هندسی رودامین ب و مدل های سطح (شکل ۴) به صورت جداگانه بهینه سازی شدند، سپس جهت پیدا کردن پایدارترین پیکربندی جذب، ساختار بهینه شده رودامین ب (شکل ۷) بر روی هر یک از خوشه های مدل سازی شده سطح کادمیم سولنید و کادمیم سولفید قرار داده شدند. در بهینه سازی این مولکول روی مدل های فتوکاتالیزگرها، اتم های سطح به همراه اتم های هیدروژن اضافه شده به آن ها ثابت شدند و به مولکول رودامین ب اجازه داده شد تا پایدارترین حالت خود را روی سطح پیدا کند. برای سطوح کادمیم سولنید دو وجه مختلف وجود دارد، وجهی که در آن سطح با کادمیم پوشیده شده (وجه بالایی شکل ۴-الف) یا وجهی که در آن سطح با اتم های سلنیم پوشیده شده است (وجه پایینی شکل ۴-الف). کادمیم سولفید نیز دو وجه دارد، وجهی که در آن سطح با اتم های کادمیم پوشیده شده (وجه بالایی شکل ۴-ب) و وجهی که سطح با اتم های سولفور پوشیده شده است (وجه پایینی شکل ۴-ب). از این رو برای جذب رودامین ب بر روی هر یک از سطوح دو وجه در دسترس است. در جدول ۷ حالت های مختلف قرار گیری رودامین ب روی وجوه نانو ذرات نام گذاری شده است.



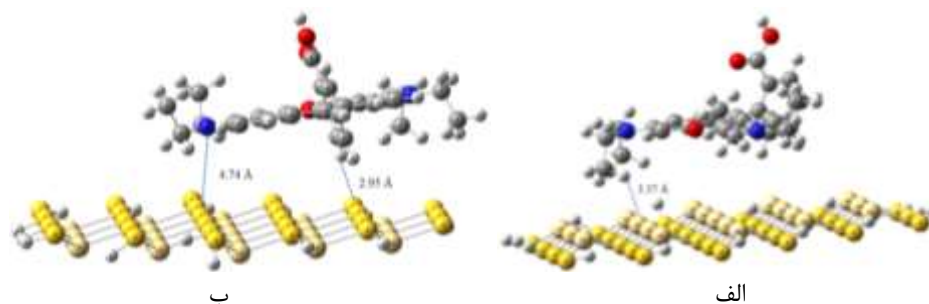
شکل ۷- ساختار بهینه شده رودامین ب.

جدول ۷- نام‌گذاری حالت‌های مختلف قرارگیری مولکول رودامین ب در وجوه مختلف سطح (۰۰۰۱) کادمیم سولفید و کادمیم سولفید.	
مولکول رودامین ب روی سطح ۰۰۰۱ کادمیم سولفید، در وجهی که بیشتر با کادمیم پوشیده شده قرار دارد.	CdSe-Cd-Rh
مولکول رودامین ب روی سطح ۰۰۰۱ کادمیم سولفید، در وجهی که بیشتر با سلنیم پوشیده شده قرار دارد.	CdSe-Se-Rh
مولکول رودامین ب روی سطح ۰۰۰۱ کادمیم سولفید، در وجهی که بیشتر با کادمیم پوشیده شده قرار دارد.	CdS-Cd-Rh
مولکول رودامین ب روی سطح ۰۰۰۱ کادمیم سولفید، در وجهی که بیشتر با سولفید پوشیده شده قرار دارد.	CdS-S-Rh

شکل ۸ ساختار هندسی بهینه رودامین ب روی کادمیم سولفید، در دو حالت CdSe-Cd-Rh و CdSe-Se-Rh را نشان می‌دهد (تعریف این حالتها در جدول ۷ آمده است). نزدیک‌ترین بخش مولکول رودامین ب به سطح نانو خوشه گروه کربوکسیلیک آن می‌باشد. به طور مشابه، جذب سطحی رودامین ب برای کادمیم سولفید نیز بررسی شد. شکل ۹ ساختار هندسی بهینه رودامین ب روی کادمیم سولفید در هر دو حالت CdS-S-Rh و CdS-Cd-Rh را نشان می‌دهد. نزدیک‌ترین اتم‌های رودامین ب به سطح نانو خوشه در حالت CdS-Cd-Rh، گروه دی‌اتیل آمین می‌باشد. برای حالت CdS-S-Rh شیوه جذب اندکی متفاوت با حالت‌های دیگر است. در این حالت نزدیک‌ترین اتم‌های رودامین ب به سطح نانو خوشه، اتم نیتروژن گروه دی‌اتیل آمین و گروه حلقه بنزنی هستند. به طور کلی، با توجه به شکل ۸ و شکل ۹ جذب رودامین ب در تمام حالات به صورت مولکولی یا غیرتفکیکی صورت می‌گیرد.



شکل ۸- ساختار هندسی بهینه جذب در حالت (الف) CdSe-Cd-Rh و (ب) در حالت CdSe-Se-Rh. نزدیکترین فاصله‌های بین اتم‌های سطح و مولکول رودامین ب، روی شکل‌ها مشخص شده‌اند.



شکل ۹- ساختار هندسی بهینه شده جذب (الف) در حالت CdS-Cd-Rh و (ب) در حالت CdS-S-Rh. نزدیکترین فاصله‌های بین اتم‌های سطح و مولکول رودامین ب، روی شکل‌ها مشخص شده‌اند.

مقادیر انرژی جذب سطحی، آنتالپی و اختلاف بار رودامین ب جذب شده و آزاد (Δq) در سطح نانو ذرات کادمیم سلنید و کادمیم سولفید در جدول ۸ خلاصه شده است. با توجه به انرژی‌های جذب به دست آمده، جذب رودامین ب روی سطوح کادمیم سلنید مطلوب‌تر است (مقادیر مطلق انرژی و آنتالپی جذب برای کادمیم سلنید تقریباً دو برابر کادمیم سولفید است). این مشاهده هم سو با نتایج تجربی است که نشان می‌دهند ثابت تعادل جذب رودامین ب روی سطوح کادمیم سلنید بیشتر از کادمیم سولفید است (جدول ۶). با توجه به جدول ۸، مقادیر مطلق Δq برای رودامین ب روی سطح کادمیم سلنید بیشتر از کادمیم سولفید است. این مقادیر برای کادمیم سلنید منفی هستند و سطحی که منفی‌ترین Δq را دارد منفی‌ترین انرژی جذب را هم دارد (سطح CdSe-Se-Rh).

جدول ۸- مقادیر انرژی جذب سطحی، آنتالپی و اختلاف بار در سطح ۰۰۰۱ نانو ذرات کادمیم سلنید و کادمیم سولفید در حانه‌های جذبی مختلف مولکول رودامین ب.

سطوح	Δq	E_{ads} (kJ/mol)	ΔH_{ads} (kJ/mol)
CdSe-Cd-Rh	-۰/۰۱۵۳	-۱۸۵/۲	-۱۸۹/۴
CdSe-Se-Rh	-۰/۲۵	-۲۲۰/۸	-۲۲۸/۱
CdS-Cd-Rh	۰/۰۰۵۸	-۶۹/۰۱	-۷۱/۴
CdS-S-Rh	۰/۰۰۴۸	-۸۹/۹	-۹۲/۴

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش تخریب فتوکاتالیزی و جذب سطحی رودامین ب روی نانو ذرات کادمیم سلنید و کادمیم سولفید از دیدگاه تجربی و نظری بررسی شد. نتایج نشان داد که تخریب فتوکاتالیزی رودامین ب تحت پرتودهی نور مرئی با استفاده از نانو ذرات کادمیم سلنید دارای درصد تخریب بیشتری در مقایسه با نانو ذره کادمیم سولفید است. نتایج تجربی همچنین نشان دادند که ثابت تعادل جذب رودامین ب روی سطوح کادمیم سلنید بیشتر از کادمیم سولفید است (جدول ۶).

جذب سطحی رودامین ب روی سطح (۰۰۰۱) نانو ذرات کادمیم سلنید و کادمیم سولفید با روش نظریه تابعی چگالی بررسی شد. با توجه به نتایج نظری، جذب سطحی رودامین ب روی سطح کادمیم سلنید مطلوب‌تر از جذب روی کادمیم سولفید است.

طبق مکانیسم لنگمویر-هینشلوود جذب سطحی ترکیبات آلی مرحله تعیین کننده سرعت واکنش فتوکاتالیزی است، در نتیجه با توجه به نتایج نظری، چون جذب رودامین ب روی کادمیم سلنید مطلوبتر است، پس تخریب آن نیز سریعتر اتفاق می افتد. با توجه به نتیجه محاسبات، جذب رودامین ب بر سطوح فتوکاتالیزگرها به صورت مولکولی است. این نشان می دهد که جذب سطحی رودامین ب عامل اصلی تخریب آن ها روی سطح نانوذرات نمی باشد، چون جذب آن به صورت غیر تفکیکی می باشد. یعنی عامل دیگری علاوه بر جذب سطحی برای تخریب لازم است که این عامل همان تابش نور مرئی و فعالیت فتوکاتالیزی نانو ذرات می باشد. از ترکیب نتایج تجربی و نظری می توان استنباط کرد که سطوحی که انرژی جذب بالاتری دارند سرعت تخریب فتوکاتالیزی بالاتری نیز دارند.

۵-مراجع

- [1] S. Mohebbi, S. Molaie, A.R. Judy Azar, *J. Appl. Chem.* **8** (2013) 17, in Persian.
- [2] R.C. Chikate, B.S. Kadu, M.A. Damle, *RSC Adv.* **4** (2014) 35997.
- [3] Y. Li, B. Wen, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, *Environ. Sci. Technol.* **46** (2012) 5093.
- [4] T. Li, S. Luo, *Ceram. Int.* **41** (2015) 13135.
- [5] P. Nuengmatcha, S. Chanthai, R. Mahachai, W.-C. Oh, *J. Environ. Chem. Eng.* **4** (2016) 2170.
- [6] L. Liu, Y. Qi, J. Lu, S. Lin, W. An, Y. Liang, W. Cui, *Appl. Catal. B Environ.* **183** (2016) 133.
- [7] R. Nagaraja, N. Kottam, C.R. Girija, B.M. Nagabhushana, *Powder Technol.* **215–216** (2012) 91.
- [8] S.K. Kansal, R. Lamba, S.K. Mehta, A. Umar, *Mater. Lett.* **106** (2013) 385.
- [9] A. Khorshidi, H. Maryam, *J. Appl. Chem.* **13** (2018) 21, in Persian.
- [10] S. Zinatloo-Ajabshir, *J. Appl. Chem.* **14** (2019) 31, in Persian.
- [11] S. Mohebbi, F. Hosseini, *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran.* **37** (2018) 51, in Persian.
- [12] T. Zhai, X. Fang, L. Li, Y. Bando, D. Golberg, *Nanoscale.* **2** (2010) 168.
- [13] L. Lu, H. Hu, H. Hou, B. Wang, *Comput. Theor. Chem.* **1015** (2013) 64.
- [14] A.S. Rad, K. Ayub, *J. Mol. Liq.* **238** (2017) 303.
- [15] A.S. Rad, K. Ayub, *Mater. Chem. Phys.* **194** (2017) 337.
- [16] A.S. Rad, K. Ayub, *Mol. Phys.* **115** (2017) 879.
- [17] A.S. Rad, K. Ayub, *Int. J. Hydrogen Energy.* **41** (2016) 22182.
- [18] N. Qutub, B.M. Pirzada, K. Umar, S. Sabir, *J. Environ. Chem. Eng.* **4** (2016) 808.
- [19] X. Liu, C. Ma, Y. Yan, G. Yao, Y. Tang, P. Huo, W. Shi, Y. Yan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 15015.
- [20] R.S. Yadav, P. Mishra, R. Mishra, M. Kumar, A.C. Pandey, *J. Exp. Nanosci.* **5** (2010) 348.
- [21] L. Tian, W. Fu, M. Li, H. Yang, W. Zhang, H. Zhao, J. Ma, Y. Li, *CrystEngComm.* **14** (2012) 4490.
- [22] D.J. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian,

- H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenb, *Gaussian, Inc. Wallingford CT.* (2009).
- [23] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B.* **37** (1988) 785.
- [24] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 270.
- [25] M.J.S. Spencer, K.W.J. Wong, I. Yarovsky, *Mater. Chem. Phys.* **119** (2010) 505.
- [26] T.S. Natarajan, M. Thomas, K. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, *Chem. Eng. J.* **169** (2011) 126.
- [27] Z. He, C. Sun, S. Yang, Y. Ding, H. He, Z. Wang, *J. Hazard. Mater.* **162** (2009) 1477.
- [28] T.A. Vu, C.D. Dao, T.T.T. Hoang, K.T. Nguyen, G.H. Le, P.T. Dang, H.T.K. Tran, T. V. Nguyen, *Mater. Lett.* **92** (2013) 57.
- [29] Z. Zhang, W. Wang, M. Shang, W. Yin, *Catal. Commun.* **11** (2010) 982.
- [30] Z. Wang, C. Chen, F. Wu, B. Zou, M. Zhao, J. Wang, C. Feng, *J. Hazard. Mater.* **164** (2009) 615.
- [31] Q.I. Rahman, M. Ahmad, S.K. Misra, M. Lohani, *Mater. Lett.* **91** (2013) 170.
- [32] T. Ghosh, J.-H. Lee, Z.-D. Meng, K. Ullah, C.-Y. Park, V. Nikam, W.-C. Oh, *Mater. Res. Bull.* **48** (2013) 1268.
- [33] W.C. OH, M. CHEN, K. CHO, C. KIM, Z. MENG, L. ZHU, *Chinese J. Catal.* **32** (2011) 1577.
- [34] M. Irani, T. Mohammadi, S. Mohebbi, *J. Mex. Chem. Soc.* **60** (2016) 218.
- [35] C. Zhang, Y. Zhu, *Chem. Mater.* **17** (2005) 3537.
- [36] T. Ghosh, K.Y. Cho, K. Ullah, V. Nikam, C.Y. Park, Z.D. Meng, W.-C. Oh, *J. Ind. Eng. Chem.* **19** (2013) 797.
- [37] W. Zhang, Y. Li, C. Wang, P. Wang, *Desalination.* **266** (2011) 40.
- [38] F.H. AlHamedi, M.A. Rauf, S.S. Ashraf, *Desalination.* **239** (2009) 159.
- [39] N. Daneshvar, M.H. Rasoulifard, A.R. Khataee, F. Hosseinzadeh, *J. Hazard. Mater.* **143** (2007) 95.