

Journal of Water and Wastewater, Vol. 31, No.4, pp: 40-56

Effects of Iron and Graphene Oxide on the Photocatalytic activity of Titanium Dioxide for Methylene Blue Degradation

L. Zadmehr¹, Sh. Salem²

1. MSc Student, Faculty of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, Urmia, Iran
2. Assoc. Prof., Faculty of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, Urmia, Iran
(Corresponding Author) s.salem@che.uut.ac.ir

(Received June 1, 2019 Accepted Dec. 15, 2019)

To cite this article:

Zadmehr, L., Salem, Sh. 2020. "Effects of iron and graphene oxide on the photocatalytic activity of titanium dioxide for methylene blue degradation" Journal of Water and Wastewater, 31(4), 40-56.
Doi: 10.22093/wwj.2019.188383.2879. (In Persian)

Abstract

Among the photocatalysts, Titanium dioxide (TiO_2) is mostly used for wastewater treatment. Nevertheless, large band gap, rapid recombination of electron-hole along with difficult separation process limits TiO_2 applications in industrial scale. In this study, the photocatalytic activity and separation of TiO_2 were improved by combined application of Fe_3O_4 and graphene oxide. X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (FESEM), and magnetization measurement (VSM) was utilized to characterize the sample and the photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation was evaluated by UV-vis spectrophotometer. The results indicate the successful preparation of purified $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanocomposite by a two-step sol gel-hydrothermal method. The enhanced photocatalytic activity of nanocomposite is attributed to the simultaneous application of iron oxide and graphene oxide. The maximum photocatalytic decoloration (90%) is achieved within 80 min under lamp irradiation. The superparamagnetism of nanocomposites provided a convenient route for separation of the catalyst from the reaction mixture by an external magnet.

Keywords: Photocatalyst, Titanium Dioxide, Graphene Oxide, Fe_3O_4 , Methylene Blue.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۴، صفحه: ۴۰-۵۶

بررسی تأثیر استفاده از آهن و گرافن اکسید بر فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیوم دی اکسید به منظور تخریب ماده رنگزای متیلن آبی

لیلا زادمهر^۱، شیوا سالم^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی،

دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

(نویسنده مسئول) s.salem@che.uut.ac.ir

پذیرش ۹۸/۹/۲۴

(دریافت ۹۸/۳/۱۱)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

زادمهر، ل.، سالم، ش.، ۱۳۹۹، " بررسی تأثیر استفاده از آهن و گرافن اکسید بر فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیوم دی اکسید به منظور تخریب

ماده رنگزای متیلن آبی " مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۴)، ۴۰-۵۶. Doi: 10.22093/wwj.2019.188383.2879

چکیده

تیتانیوم دی اکسید از جمله فتوکاتالیست‌هایی است که به دلیل خواص منحصر به فرد، بیشترین کاربرد را در فرایندهای تصفیه پساب‌های صنعتی دارد. گاف انرژی بالا، باز ترکیب الکترون-حفره و عدم قابلیت جداسازی پودر از فاضلاب تصفیه شده از جمله موانع گسترش استفاده از TiO_2 در مقیاس صنعتی است. در پژوهش حاضر از Fe_3O_4 و گرافن اکسید به منظور جداسازی و بهبود خواص فتوکاتالیستی TiO_2 استفاده شد. مشخصه‌یابی نمونه‌ها با استفاده از پراش اشعه ایکس، طیف‌سنج فوریه مادون قرمز، میکروسکوپ الکترونی روبشی و دستگاه مغناطیس سنج انجام شد و عملکرد فتوکاتالیستی کامپوزیت‌ها در حذف متیلن آبی تحت تابش نور مرئی توسط روش اسپکتروفوتومتری UV-vis ارزیابی شد. نتایج حاصل نشان دهنده سنتز موفق نانوکامپوزیت $TiO_2/Fe_3O_4/GO$ با استفاده از روش دو مرحله‌ای سل ژل-هیدروترمال با خلوص بالا است. استفاده همزمان از Fe_3O_4 و GO فعالیت فتوکاتالیستی را به صورت قابل توجهی بهبود می‌بخشد به طوری که در مدت ۸۰ دقیقه پرتودهی، امکان دستیابی به تخریب ۹۰ درصد از ماده رنگزا امکان پذیر می‌شود. به دلیل خواص سوپراپارامغناطیسی محصول سنتز شده، نانوکامپوزیت پس از انجام عملیات تخریب به راحتی با استفاده از میدان مغناطیسی قابل جداسازی است.

واژه‌های کلیدی: فتوکاتالیست، تیتانیوم دی اکسید، گرافن اکسید، Fe_3O_4 ، متیلن آبی

۱- مقدمه

این صنایع اغلب حاوی غلظت بالایی از رنگ‌ها و انواع ترکیبات آلی است (Subramani and Jacangelo, 2015). رنگ‌های مصنوعی به طور گسترده‌ای برای رنگرزی و چاپ در صنایع نساجی به کار می‌روند (Carneiro et al., 2004). سالانه بیش از ۱۰۰۰۰ تن رنگ در سراسر جهان تولید شده و حدود ۱۵ درصد از این رنگ‌ها وارد فاضلاب‌های صنعتی می‌شود (Toor et al., 2006).

آب دومین جزء مهم در اکوسیستم موجودات زنده است و از طرفی رشد سریع جمعیت، افزایش تقاضای آب و کمبود منابع آبی را در پی داشته است. همچنین تخلیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی بدون تصفیه مناسب سبب آلودگی منابع آبی شده و مشکل کمبود آب را دو چندان کرده است (Ahmad et al., 2015). صنعت نساجی از جمله صنایعی است که مقدار زیادی آب مصرف می‌کند و فاضلاب



(Stengl et al., 2011). گرافن دارای ویژگی‌های مکانیکی، حرارتی و الکتریکی فوق‌العاده مانند هدایت حرارتی بالا (هدایت حرارتی = ۵۰۰۰ وات بر متر بر کلین) و مساحت سطح بسیار زیاد (۲۶۰۰ مترمربع بر گرم) است. مواد بر پایه گرافن به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان الکترودهای هدایتی، ابررساناها و کاتالیزورها استفاده می‌شوند. گرافن سبب تغییر در ساختار، مساحت سطح و فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 می‌شود (Chang et al., 2015).

علاوه بر کارایی نامناسب تیتانیم دی‌اکسید در برابر تابش نور مرئی، جداسازی آن از محلول آبی پس از انجام تصفیه یکی دیگر از چالش‌های مهم فتوکاتالیست TiO_2 محسوب می‌شود. جداسازی نانوذرات TiO_2 از محلول آبی امری پیچیده و هزینه‌بر است و باقیماندن آن در محلول بعد از انجام تصفیه می‌تواند به‌عنوان آلوده‌کننده ثانویه محسوب شود. در راستای رفع این محدودیت، تلاش‌های فراوانی صورت گرفته که از جمله آن می‌توان به استفاده از عملیات فیلتراسیون و سانتریفیوژ اشاره کرد. با این حال روش‌های مذکور نیازمند صرف هزینه و زمان بیشتری است. اخیراً استفاده از میدان مغناطیسی به‌عنوان یک روش مؤثر، آسان و کم‌هزینه در جداسازی نانوذرات مورد توجه قرار گرفته است (Harifi and Montazer, 2014, Wu et al., 2011). جداسازی نانوذرات از محلول آبی با سنتز فتوکاتالیست مغناطیسی TiO_2 ممکن می‌شود (Ma et al., 2015, Zhang et al., 2015). هسته‌های پارامغناطیسی Fe_3O_4 در صورت اعمال میدان مغناطیسی خارجی، تجمع سریعی را از خود نشان می‌دهند و در غیاب میدان، خاصیت مغناطیسی را به‌طور ناچیز در خود نگه می‌دارند (Yu et al., 2011).

بنابراین گرافن اکسید به‌عنوان یک مسیر الکترونی مؤثر برای جلوگیری از بازترکیب مجدد الکترون-حفره در TiO_2 و افزایش فعالیت فتوکاتالیستی آن و نانوذرات Fe_3O_4 به‌عنوان ماده مغناطیس برای جداسازی استفاده می‌شوند. طی سال‌های اخیر استفاده از کامپوزیت $TiO_2/Fe_3O_4/GO$ به‌منظور حذف مؤثر آلاینده‌ها در حال توسعه است. تانگ و همکاران قابلیت فتوکاتالیستی کامپوزیت $TiO_2/Fe_3O_4/GO$ به‌منظور تخریب علف‌کش‌ها در محلول آبی تحت تابش نور را بررسی کردند. این کامپوزیت باعث تخریب ۱۰۰ درصدی آلاینده از آب شد. همچنین پس از ۸ دوره استفاده متوالی، نانوکامپوزیت راندمان تخریب ۹۹

انتشار فاضلاب‌های رنگی در محیط باعث اختلال در عمل فتوسنتز و کاهش اکسیژن محلول در آب می‌شود، همچنین بستر مناسبی را برای رشد باکتری‌ها فراهم می‌کند که خاصیت سرطان‌زایی و جهش‌زایی^۱ دارند (Qadri et al., 2009, Al-Ghouti et al., 2003). Ghouti et al., 2003) بنابراین برای غلبه بر چالش‌های موجود، سیستم‌های تصفیه کارآمد برای حذف این آلاینده‌ها مورد نیاز است. به این منظور استفاده از فرایندهای نوین تصفیه که امکان حذف کامل آلاینده‌ها را داشته باشد از اهمیت فراوانی برخوردار است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^۲ یکی از روش‌های تصفیه به‌شمار می‌رود که به‌دلیل کارایی بالا به‌منظور حذف آلاینده‌های رنگی استفاده می‌شود (Gad-Allah et al., 2009, Xiao et al., 2015, Mehrjouei et al., 2015, Kang et al., 2000).

فرایند اکسیداسیون پیشرفته با تولید رادیکال هیدروکسیل سبب اکسید شدن آلاینده‌ها و تبدیل آنها به مواد کم‌ضررتر می‌شود (Mishra et al., 2017). در میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرایند فتوکاتالیستی به‌عنوان یک روش ساده و کم‌هزینه مورد توجه قرار گرفته و در این زمینه برخی از نیمه‌هادی‌ها از جمله تیتانیم دی‌اکسید (TiO_2) (Özkan et al., 2004, Houas et al., 2001) و روی‌اکسید (ZnO) (Chakrabarti and Dutta, 2004) به‌منظور تخریب رنگ‌ها به کار می‌روند. تیتانیم دی‌اکسید به‌علت هزینه کم، پایداری شیمیایی عالی، غیر سمی بودن و فعالیت فتوکاتالیستی بالا از پرکاربردترین فتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی به‌شمار می‌رود. TiO_2 دارای گاف انرژی بالا (حدود ۳/۲ الکترون ولت) است به‌همین دلیل تنها تحت اشعه ماورابنفش فعال می‌شود. علاوه بر این جفت الکترون-حفره‌ها قابلیت باز ترکیب مجدد را دارند که منجر به کاهش راندمان TiO_2 می‌شوند (Rezaei et al., 2016c).

اخیراً پژوهشگران روش‌های متعددی به‌منظور بهبود فعالیت فتوکاتالیست تیتانیم دی‌اکسید مانند دوپ شدن با کربن (Ren et al., 2007)، تولید نانوکامپوزیت نانولوله کربنی/تیتانیم دی‌اکسید (Yao et al., 2008) و نانوکامپوزیت گرافن/تیتانیم دی‌اکسید (Rezaei and Salem, 2016a) را مورد مطالعه قرار داده‌اند. از جمله روش‌هایی که فعالیت فتوکاتالیستی مناسبی را از خود نشان می‌دهد استفاده از نانوکامپوزیت تیتانیم دی‌اکسید/گرافن است

¹ Mutagenic

² Advanced Oxidation Processes (AOPs)



عملکرد نانوکامپوزیت تیتانیم دی‌اکسید/آهن اکسید، نانوکامپوزیت با استفاده از ۸۸ درصد TBOT و ۱۲ درصد Fe_3O_4 تهیه شد. علاوه بر این اثر همزمان آهن اکسید و گرافن اکسید نیز بر عملکرد نانوکامپوزیت تیتانیم دی‌اکسید/آهن مورد بررسی قرار گرفت. در ساخت این کامپوزیت از ۸۸ درصد TBOT، ۶ درصد آهن اکسید و ۶ درصد گرافن اکسید استفاده شد. به‌منظور نامگذاری نمونه‌ها از ترکیب درصد پیش‌ماده‌های به‌کار رفته برای سنتز استفاده شد. نانوکامپوزیت‌های سنتز شده، در جدول ۱ نامگذاری شده‌اند و علائم T، G و F به اختصار نشان‌دهنده پیش‌ماده‌های TBOT، GO و Fe_3O_4 است.

جدول ۱- نامگذاری نمونه‌های سنتز شده

Table 1. Naming of synthesized samples

Sample	TBOT (%)	Fe_3O_4 (%)	GO (%)
T ₈₈ G ₁₂	88	-	12
T ₈₈ F ₁₂	88	12	-
T ₈₈ F ₆ G ₆	88	6	6

۲-۲-۱- سنتز نانوذرات TiO_2 به روش سل ژل

برای تهیه نانوذرات TiO_2 ، ۳ میلی‌لیتر محلول TBOT به آرامی به ۶۰ میلی‌لیتر حلال آلی اتانول افزوده شد و محلول سفید شیری به‌دست آمد و پس از تنظیم pH، به‌مدت ۳ ساعت در دمای ۳۷ درجه سلسیوس همزده شد. محلول در دمای ۹۰ درجه سلسیوس در مدت زمان ۲۴ ساعت خشک شد. در نهایت محصول به‌دست آمده آسیاب شد و فرایند کلسیناسیون به‌مدت ۲ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس انجام گرفت.

۲-۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت TG به روش سل ژل

به‌منظور سنتز T₈₈G₁₂، بشر حاوی ۶۰ میلی‌لیتر حلال اتانول و ۶۰ میلی‌گرم گرافن اکسید بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس مقدار ۰/۴۴ میلی‌لیتر از تیتانیم تترا‌بوتوکساید به‌صورت قطره قطره و تحت هم‌زدن شدید به محلول اضافه شد. pH محلول روی ۷ تنظیم شد و سپس به‌مدت ۳ ساعت تحت هم‌زدن در دمای ۳۷ درجه سلسیوس قرار گرفت. به‌منظور تبخیر حلال و تشکیل پودر خشک، محلول به‌مدت ۲۴ ساعت در داخل آون تحت دمای ۹۰

درصدی را از خود نشان داد (Tang et al., 2013). جداسازی و بازیافت اورانیوم موجود در پساب رادیواکتیو با استفاده از کامپوزیت سه‌تایی $TiO_2/Fe_3O_4/GO$ توسط لی و همکاران انجام گرفت. جداسازی اورانیوم با استفاده از این نانوکامپوزیت تحت تابش نور ماورابنفش، ۱۹/۳ برابر بیشتر از تیتانیم دی‌اکسید خالص گزارش شده است (Li et al., 2017).

در پژوهش حاضر نانوکامپوزیت سه‌تایی تیتانیم دی‌اکسید/آهن اکسید/گرافن اکسید سنتز شد و به‌منظور تخریب متیلن آبی^۱ تحت تابش نور لامپ و خورشید مورد استفاده قرار گرفت و تأثیر مقدار به‌کار رفته آهن اکسید و گرافن اکسید بر فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 بررسی شد. همچنین به‌منظور بررسی تأثیر همزمان جذب سطحی و فعالیت فتوکاتالیستی در حذف آلاینده، میزان جذب MB محصولات سنتز شده در محیط تاریک مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

تیتانیم تترا‌بوتوکساید^۲ $(Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4)$ با جرم مولی ۳۴۰/۳۲ گرم بر مول و خلوص ۹۷ درصد از شرکت مرک^۳ و گرافن اکسید با خلوص ۹۹ درصد و پودر آهن اکسید (Fe_3O_4) با جرم مولی ۲۳۱/۵۳ گرم بر مول و خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت یواس نانو^۴ خریداری شدند. اتانول (C_2H_5OH) با جرم مولی ۴۶/۰۶۹ گرم بر مول و درصد خلوص ۹۶/۴ از شرکت نصر، اسید نیتریک (HNO_3) با جرم مولی ۶۳/۰۱ گرم بر مول و درصد خلوص ۶۵، محلول آمونیاک (NH_3) با جرم مولی ۱۷/۰۳ گرم بر مول و خلوص ۲۵ درصد و متیلن آبی $(C_{16}H_{18}ClN_3S)$ با جرم مولی ۳۱۹/۸۶ گرم بر مول از شرکت سیگما آلدریج^۵ تهیه شدند.

۲-۲- روش کار

به‌منظور مقایسه تأثیر گرافن اکسید بر عملکرد کامپوزیت دو‌تایی تیتانیم دی‌اکسید/گرافن اکسید، نانوکامپوزیت با استفاده از پیش‌ماده متشکل از ۸۸ درصد تیتانیم تترا‌بوتوکساید (TBOT) و ۱۲ درصد GO سنتز شد و به‌منظور بررسی تأثیر آهن اکسید بر

¹ Methylene Blue (MB)

² Titanium (IV) Butoxide (TBOT)

³ Merck

⁴ Us Nanomaterials

⁵ Sigma Aldrich



گرفت. لامپ هالوژنی ۵۰۰ وات به‌عنوان منبع نور مرئی در طول موج‌های ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر استفاده شد. ابتدا ۱۲ میلی‌گرم از فتوکاتالیست‌ها در ۲۵ میلی‌لیتر محلول متیلن آبی با غلظت اولیه ۳ میلی‌گرم در لیتر اضافه شد. سپس سوسپانسیون‌های حاوی فتوکاتالیست با غلظت ۰/۴۸ گرم در لیتر، به‌منظور برقراری تعادل جذب و واجذب به مدت ۲۰ دقیقه در محیط تاریک قرار داده شدند. پس از آن تحت تابش لامپ هالوژنی قرار گرفتند و این لحظه به‌عنوان نقطه شروع فعالیت فتوکاتالیستی تعیین شد. پس از یک دوره پرتودهی سوسپانسیون‌ها، فتوکاتالیست‌ها با استفاده از آهن‌با از محلول جداسازی شدند. با توجه به اینکه بعد از عملیات جداسازی توسط میدان مغناطیسی همچنان کمتر از ۵ درصد از مواد به‌صورت ذرات معلق درون سیستم باقی می‌مانند، به‌منظور جلوگیری از تأثیر این ذرات معلق در نتایج آزمایش‌های اسپکتروفوتومتری و حذف کامل ذرات معلق، محلول‌ها با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شدند. تغییرات غلظت MB با استفاده از پیک جذب در طول موج ۶۵۹ نانومتر در فواصل زمانی مشخص به‌دست آمد. محاسبه بازده تخریب فتوکاتالیستی با استفاده از معادله ۱ انجام گرفت (Li et al., 2015)

$$\eta\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن

C_0 و C_t به ترتیب غلظت MB در محلول واکنش فتوکاتالیستی قبل و بعد از تابش هستند.

۲-۲-۶- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

تعیین فازهای بلوری با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس^۱ (XRD) مدل PW1730 تحت تابش لامپ مس Cu Ka انجام گرفت. هدف اصلی این آنالیز تعیین زوایای مربوط به هر پیک و مشخص کردن اندازه متوسط بلورها است. اندازه متوسط بلورها با استفاده از معادله دبی-شرر^۲ (معادله ۲) محاسبه شد (Rezaei and Salem, 2016b)

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

¹ X-ray Diffraction

² Debye-Scherrer

درجه سلسیوس خشک شد و در نهایت محصول آسیاب و با استفاده از کوره در دمای ۴۰۰ درجه به مدت دو ساعت کلسینه شد.

۲-۲-۳- سنتز نانوکامپوزیت TF به روش سل ژل

نانوکامپوزیت TF به روش سل ژل تهیه شد. برای سنتز نانوکامپوزیت $T_{88}F_{12}$ ، ۶۰ میلی‌گرم از نانوذرات Fe_3O_4 به ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و برای رسیدن به مخلوط همگن به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفت (مخلوط ۱). مقدار ۰/۸۸ میلی‌لیتر از محلول TBOT به ۱۵ میلی‌لیتر اتانول اضافه شده و محلول شیری رنگ حاصل روی همزن مغناطیسی با شدت ۴۸۰ دور بر دقیقه قرار گرفت، سپس ۷/۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک (۱ مول در لیتر) به آرامی و تحت هم‌زدن به محلول اضافه شد.

در این حین محلول از شیری به بی رنگ تغییر حالت داد و هم‌زدن تا رسیدن به محلول همگن ادامه یافت (محلول ۲). محلول ۲ به صورت قطره قطره به مخلوط ۱ تحت هم‌زدن با همزن مکانیکی افزوده شد. پس از اتمام کامل محلول ۲ و تنظیم pH با استفاده از آمونیاک و اسید نیتریک روی ۷-۶، مخلوط به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۵ درجه سلسیوس تحت هم‌زدن مکانیکی با ۵۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. در نهایت پس از سرد شدن، مخلوط فیلتر شد و در آون در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد. نانوکامپوزیت $T_{88}F_6$ نیز به همین روش سنتز شد.

۲-۲-۴- سنتز نانوکامپوزیت TFG به روش هیدروترمال

برای تهیه نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ ، ۶۰ میلی‌گرم از گرافن اکسید در ۲۵ میلی‌لیتر محلول آب مقطر و اتانول با نسبت مولی (۲:۳) به‌منظور همگن‌سازی اولتراسونیک شد. سپس نانوکامپوزیت $T_{88}F_6$ به محلول افزوده شد و واکنش هیدروترمال به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس انجام گرفت. در نهایت محصول به‌دست آمده در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد.

۲-۲-۵- ارزیابی فعالیت فتوکاتالیستی

آزمایش فعالیت فتوکاتالیستی ترکیبات TiO_2 ، $T_{88}G_{12}$ ، $T_{88}F_{12}$ و $T_{88}F_6G_6$ برای تخریب رنگ متیلن آبی تحت تابش نور لامپ انجام



پیک‌های جذب مرتبط با حضور GO در 1620 و 1380 cm^{-1} ارتعاشات کششی C=C و C-OH و پیک‌های جذب در اعداد موج 3440 و 3120 cm^{-1} (OH) جذب شده از آب را نشان می‌دهند (Liang et al., 2014, Li et al., 2014).

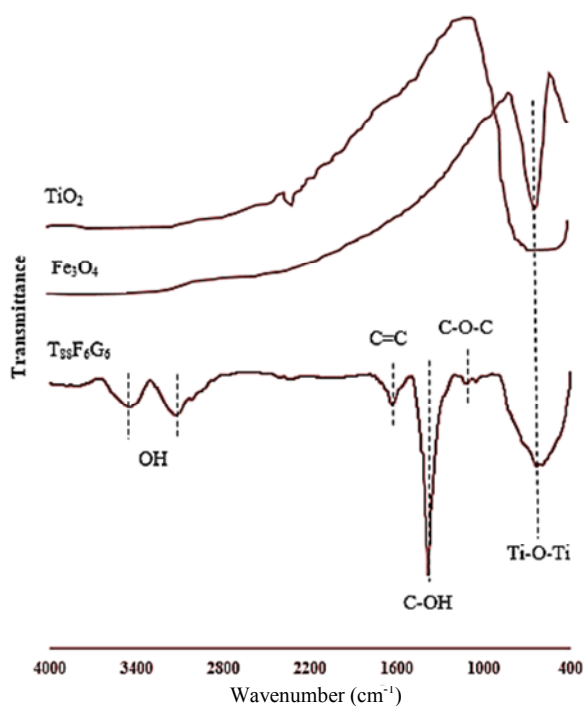


Fig. 1. FT-IR spectra of TiO_2 , Fe_3O_4 samples and $\text{T}_{88}\text{F}_6\text{G}_6$ nanocomposite

شکل ۱- منحنی FTIR نمونه‌های TiO_2 ، Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت $\text{T}_{88}\text{F}_6\text{G}_6$

۳-۱-۲- آنالیز XRD

الگوی پراش اشعه ایکس گرافن اکسید در شکل ۲ گزارش شده است. پیک موجود در 2θ برابر $10/5$ اندیس میلی 0.02 گرافن اکسید را نشان می‌دهد. همچنین الگوهای XRD تیتانیم دی‌اکسید خالص، Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت $\text{T}_{88}\text{F}_6\text{G}_6$ در شکل ۳ مشاهده می‌شوند. پیک‌های موجود در 2θ برابر $28/28$ ، $25/28$ ، $37/22$ ، $47/9$ و $53/69$ درجه، ساختار تتراگونال فاز آناتاز تیتانیم دی‌اکسید را نشان می‌دهند که به ترتیب نشان‌دهنده اندیس‌های میلی 101 ، 004 ، 200 و 105 هستند و با داده‌های JCPDS No.02-406 مطابقت دارند.

که در آن D اندازه متوسط بلورها، K ثابتی برای ساختار مکعبی برابر 0.9 ، β پهنای پیک در نصف شدت بیشینه، λ طول موج پرتوی ایکس برابر 0.154 نانومتر و θ زاویه پراش بر حسب درجه هستند.

ساختار مورفولوژیکی نمونه با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۱ به وسیله دستگاه FESEM-FEI Nanosem 450 مورد ارزیابی قرار گرفت و تغییرات غلظت MB با استفاده از دستگاه طیف‌سنج فرابنفش-مرئی^۲ مدل Photonix Ar در فواصل زمانی مشخص، ثبت و از پیک جذب MB برای محاسبه غلظت استفاده شد. خواص مغناطیسی نمونه سنتز شده با استفاده از آنالیز مغناطیس‌سنجی^۳ مدل Lbkfb و همچنین بررسی پیوندهای موجود و گروه‌های عاملی فتوکاتالیست با طیف‌سنج فوریه مادون قرمز^۴ مدل Avatar انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی مواد سنتز شده

۳-۱-۱- آنالیز FTIR

پیک‌های جذب FTIR ترکیبات تیتانیم دی‌اکسید، Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت $\text{T}_{88}\text{F}_6\text{G}_6$ در شکل ۱ نشان داده شده است. گروه‌های عاملی ترکیبات موجود با استفاده از این آنالیز تعیین می‌شوند. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، تیتانیم دی‌اکسید پیک جذب قوی متناظر با ارتعاشات کششی پیوند Ti-O-Ti در محدوده اعداد موج 450 تا 500 cm^{-1} را نشان می‌دهد. همچنین در طیف FTIR آهن اکسید خالص پیک جذب در عدد موج $572/8$ cm^{-1} مرتبط با ارتعاشات کششی Fe-O گزارش می‌شود.

در طیف نانوکامپوزیت $\text{T}_{88}\text{F}_6\text{G}_6$ ، پیک جذب وسیع در 594 cm^{-1} مربوط به پیوند Ti-O-Ti مشاهده می‌شود. علاوه بر این ارتعاش کششی Fe-O در حدود 580 cm^{-1} برای نانوکامپوزیت به علت هم‌پوشانی با پیک مربوط به پیوند Ti-O-Ti دیده نمی‌شود. همچنین پیک‌های ضعیف در اعداد موج 1050 و 1120 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاشات کششی C-O-C و اپوکسی C-O هستند.

¹ Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

² UV-vis Array Spectrophotometer

³ Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

⁴ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)



الگوی XRD نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ بیانگر حضور فاز آنتاز تیتانیم دی‌اکسید و ماده مغناطیسی Fe_3O_4 است و به علت انجام آنالیز از طیف ۱۰ تا ۸۰ درجه امکان مشاهده پیک GO در نانوکامپوزیت وجود ندارد.

اندازه بلورها با استفاده از پراش پرتو ایکس و بهره‌گیری از رابطه دبی-شرر در هر ۲۰ محاسبه شده است. برای تیتانیم دی‌اکسید خالص و نانوکامپوزیت سه تایی $T_{88}F_6G_6$ اندازه متوسط نانوذرات TiO_2 به ترتیب برابر ۱۶/۹۳ و ۴/۱۰۲ نانومتر گزارش می‌شود. بررسی نتایج نشان می‌دهد اندازه متوسط نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید برای نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ در مقایسه با نانوذرات خالص آن کاهش یافته است. نانوذرات آهن اکسید تخلخل و حفرات کوچکی در ساختار خود دارند و هسته‌گذاری نانوذرات TiO_2 در منافذ ریز Fe_3O_4 مانع از رشد نانوذرات شده و مساحت سطح بیشتری برای تخریب فتوکاتالیستی فراهم می‌کند (Jing et al., 2013). همچنین علت نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ با اندازه متوسط نانوذرات کوچک‌تر، عملکرد فتوکاتالیستی بهتری دارد.

۳-۱-۳- آنالیز FESEM

مورفولوژی سطح نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ به وسیله FESEM تعیین می‌شود. شکل ۴ تصاویر FESEM نانوکامپوزیت سه‌تایی را در بزرگ‌نمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. در تصاویر ورق‌های GO با سطوح صاف و لبه‌های ناهموار قابل تشخیص هستند و نانوذرات TF منظم و به شکل کروی بر روی صفحات گرافن اکسید مشاهده می‌شوند. صفحات GO شامل لایه‌های گرافنی با گروه‌های عاملی اکسیژنی به پایه‌های اصلی متصل هستند. این گروه‌های اکسیژنی می‌توانند در طی عملیات هیدروترمال با نانوذرات TF پیوندهای هیدروژنی ایجاد کنند و سبب تثبیت نانوذرات بر روی سطوح شوند. استفاده از GO به علت مساحت سطح زیاد سبب توزیع بهتر نانوکامپوزیت تیتانیم دی‌اکسید/آهن اکسید و کاهش آگلومراسیون می‌شود و فعالیت فتوکاتالیستی را به‌طور قابل توجهی بهبود می‌بخشد. آنالیز EDX امکان شناسایی عناصر تشکیل دهنده نمونه را فراهم می‌کند. طیف EDX در شکل ۵-a عناصر آهن، تیتانیم، طلا، کربن و اکسیژن در نانوکامپوزیت سه تایی $T_{88}F_6G_6$ را نشان

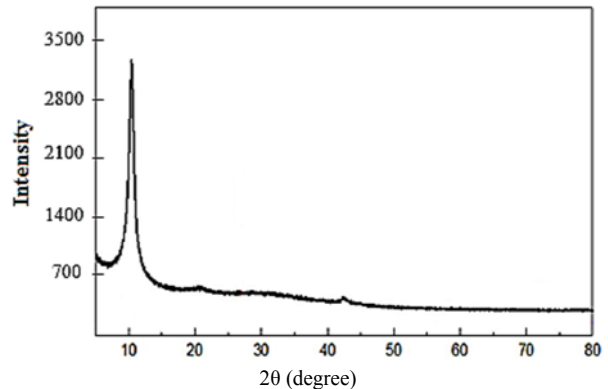


Fig. 2. XRD patterns of graphene oxide
شکل ۲- الگوی XRD گرافن اکسید

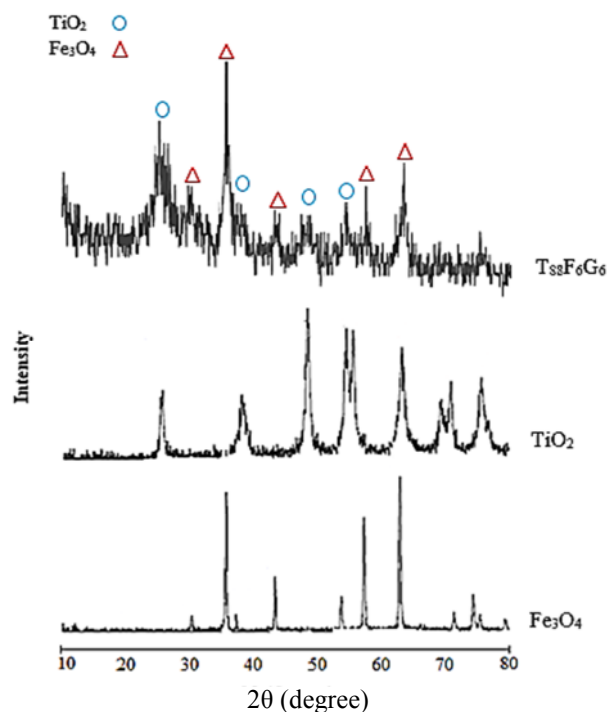


Fig. 3. XRD patterns of TiO_2 , Fe_3O_4 and $T_{88}F_6G_6$ nanocomposite
شکل ۳- الگوهای XRD ترکیبات TiO_2 , Fe_3O_4 خالص و نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$

مجموعه‌ای از پیک‌های Fe_3O_4 خالص در حدود ۳۰/۲۱، ۳۵/۵۸، ۴۳/۲۵، ۵۷/۲ و ۶۲/۸۲ درجه مربوط به بازتاب صفحات مغناطیسی ۲۲۰، ۳۱۱، ۴۰۰، ۵۱۱ و ۴۴۰ نشانگر ساختار اسپینل معکوس مکعبی Fe_3O_4 هستند و برای تحلیل و مقایسه اندازه بلورها از JCPDS No.01-1111 استفاده شده است.



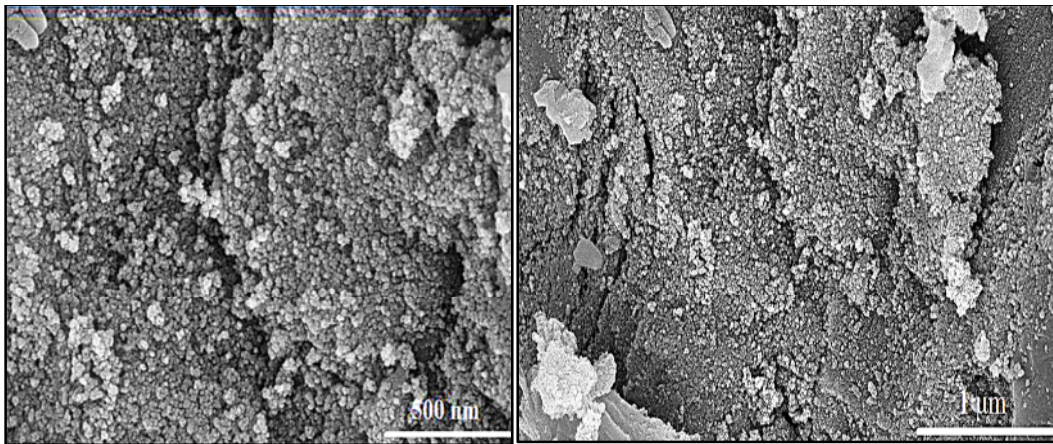


Fig. 4. FESEM images of $T_{88}F_6G_6$ nanocomposite
شکل ۴- تصاویر FESEM نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$

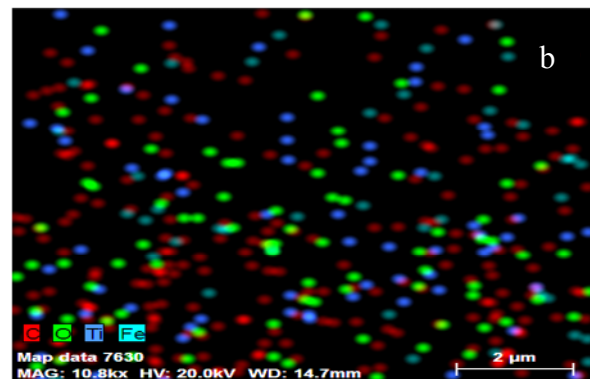
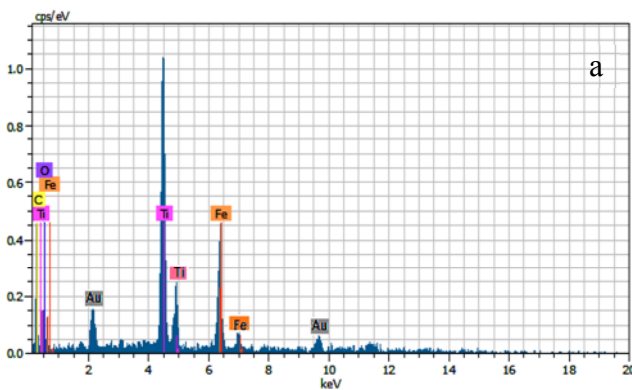


Fig. 5. a) EDX patterns of $T_{88}F_6G_6$ nanocomposite, b) MAP image
شکل ۵- (a) الگوی EDX نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ و (b) تصویر MAP

خواص مغناطیسی از آنالیز VSM استفاده شد. منحنی تغییرات مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 خالص (Nazari and Salem, 2017) و نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ با تغییر میدان مغناطیسی در شکل ۶ رسم شده است. نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ رفتار سوپراپارامغناطیسی از خود نشان می‌دهد.

به عبارت دیگر تحت یک میدان مغناطیسی خارجی سریعاً واکنش می‌دهند که این خاصیت دائمی نیست و با حذف میدان از بین می‌رود. مقدار مغناطیس اشباع (M_s) برای Fe_3O_4 ، ۸۹/۲ emu و برای نانوکامپوزیت ۷/۸۲ emu است. شدت مغناطیسی اشباع کامپوزیت نسبت به Fe_3O_4 خالص کاهش یافت که به علت پوشش ماده غیر مغناطیسی TiO_2 اطراف نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید است.

می‌دهد. پیک‌های با ارتفاع بیشتر نشان دهنده غلظت بیشتر عنصر مورد نظر در نمونه است. درصد وزنی عناصر O ، Fe ، Ti و C به ترتیب برابر ۲۳/۴۷، ۱۲/۸۱، ۱۴/۸۶ و ۱۰/۶۵ درصد گزارش شده است. آنالیز MAP امکان ارائه توزیع فراوانی عناصر موجود در یک تصویر را فراهم می‌سازد. در شکل ۵-b فراوانی عناصر Fe ، Ti ، O و C مشخص شده است که پراکندگی یکنواخت نانوذرات مشاهده می‌شود و بیان‌گر همگن بودن ساختار نانوکامپوزیت است.

۳-۱-۴- آنالیز VSM

نانوذرات Fe_3O_4 با هدف جداسازی فتوکاتالیست در نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ به کار می‌روند و همانطور که پیش‌بینی می‌شد نانوکامپوزیت سه گانه سریعاً جذب آهن‌ربا می‌شود. برای بررسی



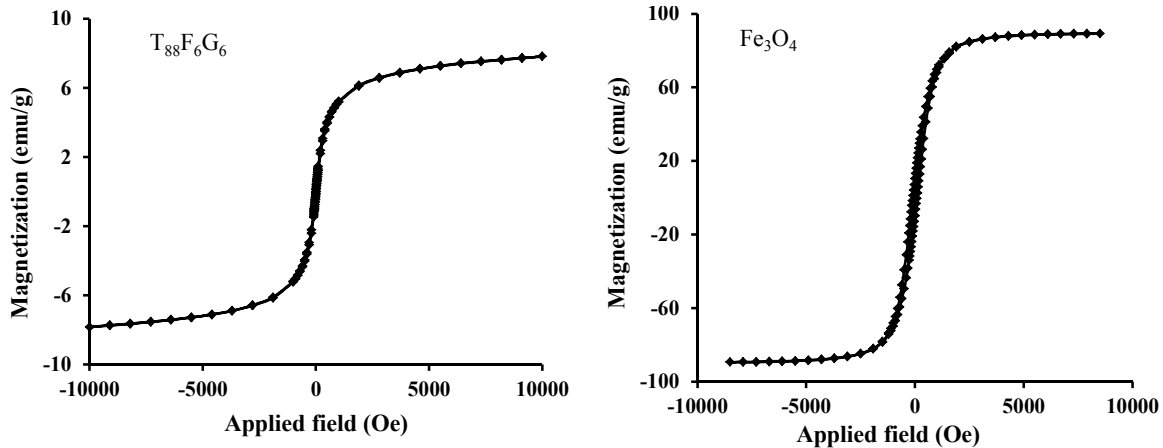


Fig. 6. Magnetization curves of Fe_3O_4 (Nazari et al., 2017) and $T_{88}F_6G_6$ nanocomposite
 شکل ۶- منحنی تغییرات مغناطیسی Fe_3O_4 خالص (Nazari et al., 2017) و نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$

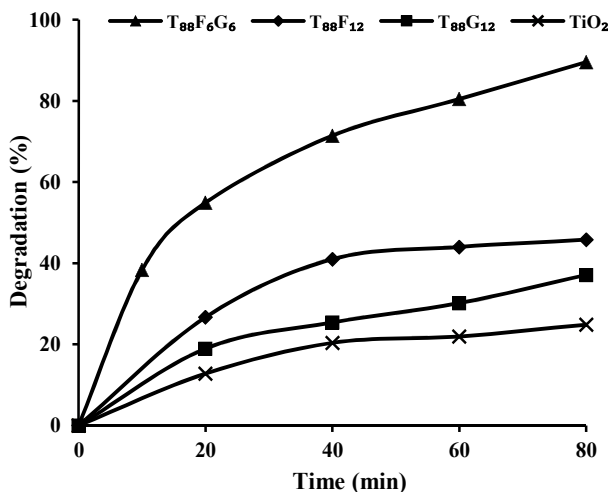


Fig. 7. Time dependency of MB degradation in the presence of TiO_2 , $T_{88}G_{12}$, $T_{88}F_{12}$, $T_{88}F_6G_6$ under lamp irradiation

شکل ۷- نرخ تخریب متیلن آبی ترکیبات TiO_2 , $T_{88}G_{12}$, $T_{88}F_{12}$ و $T_{88}F_6G_6$ تحت تابش نور لامپ

ساختار فیزیکی منحصر به فرد و ظرفیت جذب عالی به عنوان ماده کمکی فتوکاتالیست به کار برده می شود. گرافن یک آلوتروپ دو بعدی با ضخامت یک اتم کربن است که در شبکه ای شش ضلعی به هم متصل شده اند. آرایش ساختمانی اتم های کربن در صفحه گرافن، تحرک الکترونی بالا و انتقال پرتابه ای زیاد، رسانایی الکتریکی زیاد و مساحت سطحی ویژه وسیع را برای گرافن فراهم کرده است. مشتق اصلی گرافن، گرافن اکسید است که می توان به طور مستقیم از گرافیت سنتز کرد (Wang et al., 2012, Cong et al., 2013).

۳-۲- تخریب فتوکاتالیستی رنگزای (MB)

نتایج حاصل از نرخ تخریب متیلن آبی ترکیبات $T_{88}F_{12}$ ، $T_{88}G_{12}$ و $T_{88}F_6G_6$ در شکل ۷ ارائه شده است. میزان فعالیت فتوکاتالیستی با نتایج تخریب فتوکاتالیستی تیتانیم دی اکسید مورد ارزیابی قرار گرفت. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، نانوذرات TiO_2 در مدت ۸۰ دقیقه پرتو دهی حدود ۲۵ درصد از آلاینده رنگی را تخریب می کند. تخریب متیلن آبی در زمان های اولیه با سرعت و شیب زیادی انجام می گیرد اما با گذشت زمان تابش از ۴۰ دقیقه تا ۸۰ دقیقه شیب تقریباً ثابت شده و نرخ تخریب ماده رنگزا تغییر چندانی نمی کند. به همین دلیل مدت زمان تابش ۴۰ دقیقه برای تخریب متیلن آبی توسط این فتوکاتالیست کافی به نظر می رسد. همان طور که انتظار می رود، فتوکاتالیست تیتانیم دی اکسید تحت تابش لامپ هالوژنی عملکرد فتوکاتالیستی مناسبی ندارد و تنها قادر به حذف ۲۵ درصد از آلاینده رنگی است. با توجه به اینکه TiO_2 گاف انرژی زیادی (حدود ۳/۲ الکترون ولت) دارد، این ماده تحت تابش نور فرابنفش فعال می شود از این رو تحت تابش نور مرئی نرخ تخریب کمی از خود نشان می دهد. به همین منظور برای بهبود فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 تحت تابش نور مرئی از آهن و گرافن اکسید استفاده می شود.

میزان تخریب متیلن آبی توسط نانوکامپوزیت $T_{88}G_{12}$ در مدت ۸۰ دقیقه پرتو دهی برابر ۳۷ درصد است. این نانوکامپوزیت نیز همانند تیتانیم دی اکسید در زمان های اولیه با سرعت زیادی سبب تخریب آلاینده می شود. در این نانوکامپوزیت، گرافن اکسید به دلیل



۷۲ درصدی در عملکرد فتوکاتالیستی تخریب متیلن آبی نسبت به نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید حاصل می‌شود.

تخریب MB به وسیله این نانوکامپوزیت در مدت زمان ۲۰ دقیقه با سرعت بسیار زیادی انجام گرفت و در همین مدت زمان اندک حدود ۵۵ درصد از آلاینده تخریب شد که نشان از عملکرد بسیار خوب نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ نسبت به سایر نمونه‌های سنتز شده در زمان‌های بسیار کم است. با گذشت زمان نرخ تخریب MB با شیب ملایمی ادامه داشت و پیش‌بینی می‌شود با افزایش زمان، تخریب بیشتری اتفاق بیفتد. استفاده همزمان از گرافن اکسید و آهن اکسید فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 را به مقدار قابل توجهی افزایش می‌دهد. در واقع نانوکامپوزیت سه‌تایی دارای آهن اکسید، راندمان تخریب بالاتری را نسبت به نانوکامپوزیت دوتایی تیتانیم دی‌اکسید/گرافن اکسید از خود نشان داد و حضور ذرات آهن اکسید به‌طور قابل توجهی موجب بهبود فعالیت فتوکاتالیست تحت تابش نور خورشید شد. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، درصد تخریب نانوکامپوزیت $T_{88}G_{12}$ پس از ۸۰ دقیقه تابش نور لامپ، ۳۷ درصد است در حالی که نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ در مدت زمان مشابه، درصد تخریبی در حدود ۹۰ درصد دارد.

نانوذرات آهن اکسید تخلخل و حفرات کوچکی در ساختار خود دارند. هسته‌گذاری نانوذرات TiO_2 در منافذ ریز Fe_3O_4 مانع از رشد نانوذرات شده و مساحت سطح بیشتری برای تخریب فتوکاتالیستی فراهم می‌کند. از طرف دیگر Fe_3O_4 باند هدایت پایین‌تر و باند ظرفیت بالاتری نسبت به TiO_2 دارد. الکترون‌های تولید شده در سطح TiO_2 به باند هدایت و حفره‌ها به باند ظرفیت Fe_3O_4 منتقل می‌شوند و سرعت باز ترکیب الکترون-حفره با استفاده از آهن اکسید به‌عنوان حفره یا گیرنده الکترون در ساختار تیتانیم دی‌اکسید کاهش می‌یابد. به همین علت نانوکامپوزیت دارای ذرات Fe_3O_4 ، عملکرد فتوکاتالیستی بهتری را در مقایسه با عملکرد کامپوزیت بدون ذرات آهن اکسید دارد. از طرفی افزودن گرافن اکسید نیز تأثیر به‌سزایی در افزایش فعالیت فتوکاتالیستی دارد، به طوری که سبب افزایش ۴۸ درصدی در عملکرد فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ نسبت به نانوکامپوزیت $T_{88}F_{12}$ شد. گرافن اکسید با افزایش مساحت سطح فتوکاتالیست و ممانعت از باز ترکیب الکترون-حفره، فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت $T_{88}F_{12}$ را افزایش می‌دهد. علاوه بر این با کاهش گاف انرژی

(Peng et al., 2016, Nasr et al., 2016) گرافن اکسید به‌عنوان یک مسیر الکترونی مؤثر از باز ترکیب مجدد الکترون-حفره ممانعت کرده و با افزایش مساحت سطح نانوکامپوزیت، توانایی جذب نور فتوکاتالیست را افزایش می‌دهد و همان‌طور که از نتایج پیداست، میزان رنگ‌زدایی با افزودن GO بهبود می‌یابد.

همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، در مدت ۸۰ دقیقه تابش نور نرخ تخریب متیلن آبی نانوکامپوزیت $T_{88}F_{12}$ تقریباً برابر ۴۶ درصد است. این ترکیب نیز فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری نسبت به تیتانیم دی‌اکسید نشان می‌دهد و در زمان‌های اولیه نرخ تخریب بالایی دارد و همانند ترکیبات TiO_2 و $T_{88}G_{12}$ مدت زمان ۴۰ دقیقه را می‌توان به‌عنوان زمان پایانی واکنش تخریب MB برای این نانوکامپوزیت در نظر گرفت. تأثیر انواع مختلف آهن اکسید شامل Fe_2O_3 (هماتیت^۱) و Fe_3O_4 (مگنتیت^۲) بر خواص فتوکاتالیستی TiO_2 در مطالعات پیشین مورد بررسی قرار گرفته است، هماتیت از فتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانا به شمار می‌رود و دارای گاف انرژی پایین است و در محدوده طیف ۶۰۰-۲۵۹ نانومتر جذب نور بالایی دارد. برخلاف هماتیت، Fe_3O_4 فاقد خاصیت فتوکاتالیستی است اما خاصیت مغناطیسی آن بیشتر است (Zhang et al., 2012, Maji et al., 2012, Zhang et al., 2007, Jing et al., 2013, Niu et al., 2014).

Fe_3O_4 باند هدایت پایین‌تر و باند ظرفیت بالاتری نسبت به TiO_2 دارد، الکترون‌های تولید شده در سطح TiO_2 به باند هدایت حفره‌ها به باند ظرفیت Fe_3O_4 منتقل می‌شوند و سرعت باز ترکیب الکترون-حفره با استفاده از آهن اکسید به‌عنوان حفره یا گیرنده الکترون در ساختار تیتانیم دی‌اکسید کاهش می‌یابد (Beydoun et al., 2002). نتایج تجربی نشان می‌دهند، مقدار Fe_3O_4 موجود در نانوکامپوزیت نقش مهمی در فعالیت فتوکاتالیستی ایفا می‌کند و همان‌طور که انتظار می‌رود Fe_3O_4 می‌تواند به‌عنوان گیرنده الکترون عمل کند و باعث تخریب بیشتری، حدوداً ۴۵ درصد، از ماده رنگزا نسبت به TiO_2 شود.

نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ بیشترین میزان فعالیت فتوکاتالیستی را در تجزیه متیلن آبی از خود نشان می‌دهد به طوری که پس از ۸۰ دقیقه تابش درصد تجزیه ماده رنگزا به ۹۰ درصد می‌رسد و افزایش

¹ Hematite
² Magnetite



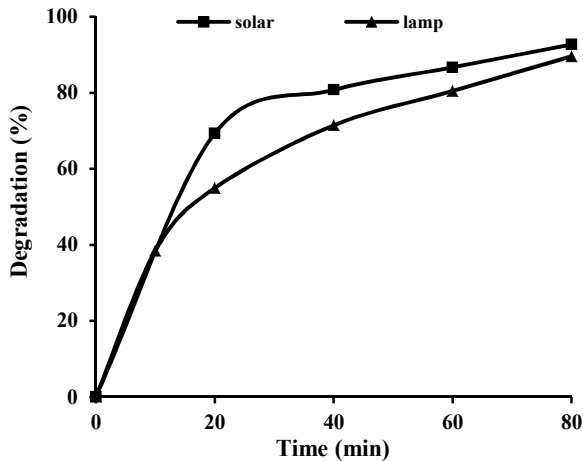


Fig. 9. Time dependency of MB degradation in the presence of $T_{88}F_6G_6$ under lamp and solar irradiation
 شکل ۹- نرخ تخریب نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ تحت تابش نور لامپ و نور خورشید

نانومتر است و دربردارنده امواج فرابنفش (۱۰۰-۴۰۰ نانومتر) بوده و نقش به‌سزایی در بهبود فعالیت فتوکاتالیستی ایفا می‌کند. در حالی که لامپ هالوژنی دارای طول موج بالاتر از ۴۲۰ نانومتر است و در مقایسه با نور خورشید اثر کمتری بر فعالیت فتوکاتالیستی دارد. نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید در طول موج‌های کمتر از ۳۸۰ نانومتر فعال می‌شوند و نور خورشید به دلیل طیف طول موج گسترده نسبت به لامپ نتایج بهتری داشت. میزان حذف متیلن آبی ترکیبات TiO_2 ، Fe_3O_4 و $T_{88}F_6G_6$ در عدم حضور نور بررسی شده و یافته‌های حاصل در شکل ۱۰ ارائه شده است. به این منظور محلول حاوی آلاینده و ترکیبات مذکور به مدت ۸۰ دقیقه در یک محیط تاریک قرار داده شدند.

فتوکاتالیست‌ها وقتی در معرض تابش نور قرار می‌گیرند، فعال می‌شوند و کاهش غلظت MB در محیط تاریک بوسیله فرایند جذب سطحی قابل توجه است. ترکیبات TiO_2 و Fe_3O_4 میزان جذب کمتر از ۱۰ درصد نشان دادند اما برای نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ در حدود ۲۵ درصد جذب در محیط تاریک گزارش می‌شود.

در واقع افزودن GO به نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ سبب جذب بیشتر می‌شود و کاهش غلظت MB به علت حضور صفحات GO در ساختار نانوکامپوزیت است. از بررسی نتایج می‌توان دریافت که هر دو فرایند فتوکاتالیستی و جذب سطحی در حذف MB مؤثر هستند.

تیتانیوم دی‌اکسید، زمینه حذف فتوکاتالیستی آلاینده تحت تابش نور مرئی را فراهم می‌کند.

طیف جذب فرابنفش - مرئی نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ تحت تابش نور لامپ در مدت ۸۰ دقیقه پرتودهی در شکل ۸ نشان داده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود میزان جذب متیلن آبی قبل از شروع فرایند فتوکاتالیستی در حدود ۰/۷۱ است. با شروع فعالیت فتوکاتالیستی ارتفاع پیک‌ها با گذشت زمان کاهش می‌یابد و نشان‌دهنده تخریب MB است. در مدت زمان ۲۰ دقیقه ارتفاع پیک، کاهش قابل توجهی نشان می‌دهد اما در مدت زمان بین ۴۰ تا ۸۰ دقیقه چندان تغییر نمی‌کند. در واقع با گذشت زمان، سایت‌های فعال فتوکاتالیست کاهش یافته و برهمکنش فوتون با این سایت‌ها کم می‌شود و تخریب کمتری در سطح فتوکاتالیست اتفاق می‌افتد.

مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی $T_{88}F_6G_6$ تحت تابش نور خورشید و نور لامپ در شکل ۹ گزارش شده است. میزان تخریب ماده رنگی در مدت ۸۰ دقیقه تحت تابش نور خورشید به ۹۳

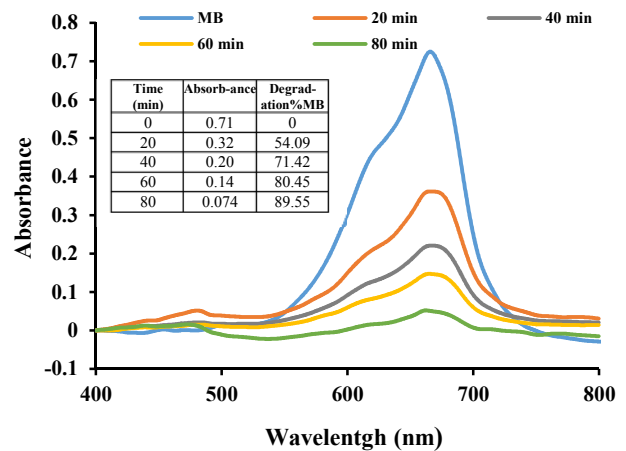


Fig. 8. UV-vis absorption spectra of $T_{88}F_6G_6$ nanocomposite under lamp irradiation
 شکل ۸- طیف جذب UV-Vis نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ تحت تابش نور لامپ

درصد می‌رسد و نانوکامپوزیت فعالیت فتوکاتالیستی بهتری نسبت به تابش نور لامپ از خود نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، نانوکامپوزیت تحت تابش نور خورشید عملکرد فتوکاتالیستی بهتری نسبت به نور لامپ نشان داد. نور خورشید دارای طول موجی در محدوده ۱۰۰-۱۰۰۰



اتانول در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت خشک شد و دوباره در تخریب آلاینده رنگی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از بازیافت مغناطیسی نانوکامپوزیت در شکل ۱۲ گزارش شده است. پس از چهار بار استفاده از نانوکامپوزیت، کاهش ۲۰ درصدی در عملکرد فتوکاتالیستی نمونه مشاهده شد. این امر می تواند به علت کم شدن میزان فتوکاتالیست (۵ درصد از فتوکاتالیست توسط میدان مغناطیسی قابل جداسازی نیست) و همچنین تغییر ساختار کاتالیست در اثر انجام واکنش های نوری

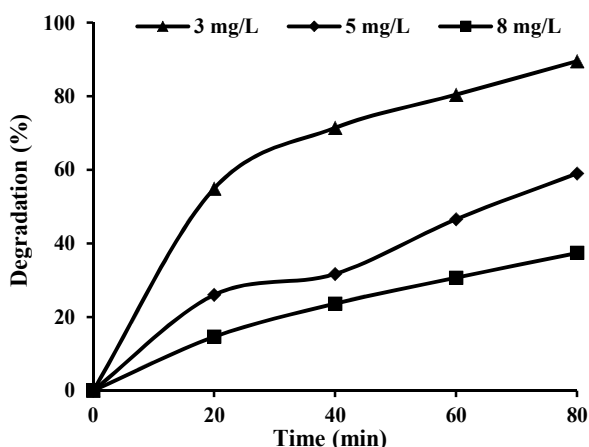


Fig. 11. Effect of different initial concentrations of MB on the photocatalytic degradation of $T_{88}F_6G_6$ nanocomposite

شکل ۱۱- تأثیر غلظت های اولیه مختلف MB بر تخریب فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$

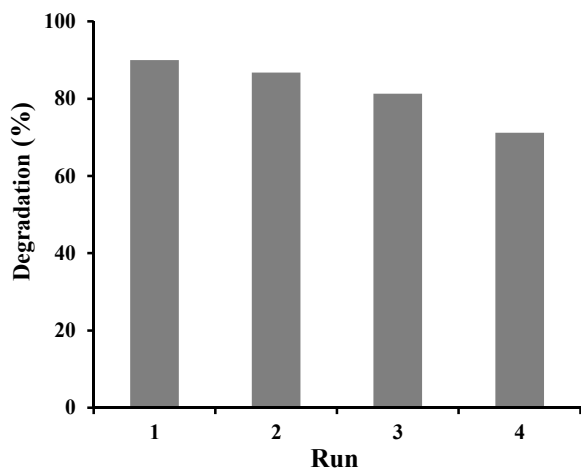


Fig. 12. Degradation efficiency of $T_{88}F_6G_6$ nanocomposite, during 4 runs

شکل ۱۲- بازده تخریب نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ در ۴ دوره استفاده متوالی

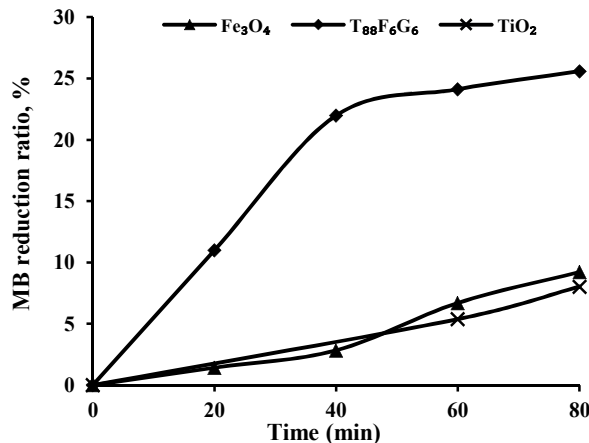


Fig. 10. Time dependency of MB reduction in the presence of TiO_2 , Fe_3O_4 and $T_{88}F_6G_6$ nanocomposite in a dark environment

شکل ۱۰- نرخ کاهش متیلن آبی ترکیبات Fe_3O_4 , TiO_2 و نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ در محیط تاریک

۳-۳- بررسی اثر غلظت اولیه متیلن آبی

تأثیر غلظت اولیه متیلن آبی بر تخریب فتوکاتالیستی، در غلظت های اولیه ۳، ۵، و ۸ میلی گرم در لیتر از رنگ متیلن آبی بررسی شد. میزان تخریب آلاینده رنگی توسط نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ با غلظت های اولیه مختلف در شکل ۱۱ نشان داده شده است. نرخ تخریب متیلن آبی توسط فتوکاتالیست، در مدت زمان ۸۰ دقیقه تحت تابش نور لامپ با غلظت اولیه ۳ میلی گرم در لیتر حدود ۹۰ درصد است در حالی که برای غلظت های ۵ و ۸ میلی گرم در لیتر نرخ تخریب آلاینده در مدت زمان مشابه به ترتیب برابر ۵۹ و ۳۷ درصد بود. بررسی ها نشان می دهد که فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت با افزایش غلظت MB از ۳ میلی گرم در لیتر به ۵ و ۸ میلی گرم در لیتر به دلیل پر شدن سایت های فعال توسط آلاینده و عدم توانایی فتوکاتالیست در تولید الکترون-حفره های لازم نرخ تخریب متیلن آبی کاهش می یابد.

۳-۴- بررسی قابلیت بازیافت مغناطیسی فتوکاتالیست

قابلیت بازیافت مغناطیسی نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ در تخریب فتوکاتالیستی متیلن آبی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور پس از هر بار استفاده از فتوکاتالیست و تخریب MB تحت تابش نور مرئی در مدت زمان ۶۰ دقیقه، نانوکامپوزیت با اعمال میدان مغناطیسی از محلول جدا شد و پس از شستشو با آب مقطر و





Fig. 13. Magnetic separation of T₈₈F₆G₆ nanocomposite

شکل ۱۳- جداسازی مغناطیسی نانوکامپوزیت T₈₈F₆G₆

که در این معادلات

C₀ غلظت اولیه MB بر حسب میلی گرم در لیتر، K₀، K₁ و K₂ ثابت سرعت واکنش مرتبه صفر، اول و دوم است. با استفاده از روابط ذکر شده و تعیین شیب خط و عرض از مبدا آن، سینتیک و ثابت سرعت واکنش تخریب مورد ارزیابی قرار می گیرد. داده های سینتیکی تخریب متیلن آبی فتوکاتالیست T₈₈F₆G₆ در جدول ۲ گزارش شده است. فرایند واکنش جذب و تخریب فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت T₈₈F₆G₆ از مدل سینتیکی مرتبه اول تبعیت می کند. مدل سینتیکی مرتبه اول، جذب و تخریب بر روی سطوح همگن را توصیف می کند.

۳-۶- مقایسه نتایج حاصل از این پژوهش با سایر

پژوهش های انجام شده

به منظور تخریب برخی از آلاینده ها از نانوکامپوزیت سه تایی شامل تیتانیم دی اکسید، آهن اکسید و گرافن اکسید استفاده شد. مطالعات انجام شده در این زمینه به طور خلاصه در جدول ۳ مرور شده است. عملکرد برخی از این نانوکامپوزیت ها تحت تابش نور UV مورد بررسی قرار گرفت و همچنین به دلیل تفاوت در نوع آلاینده نمی توان نتایج را با نتایج پژوهش مقایسه کرد. تنها پژوهش صورت گرفته در زمینه حذف آلاینده رنگی متیلن آبی توسط لی و همکاران با استفاده از نانوکامپوزیت TiO₂/Fe₃O₄/RGO انجام شده است (Li et al., 2015). در این پژوهش آلاینده متیلن آبی پس از ۱۸۰ دقیقه تابش لامپ زنون به طور کامل تخریب شده است. لامپ زنون دارای طول موجی در محدوده ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر بوده و دربردارنده امواج فرابنفش و مرئی است، هر چند استفاده از این نوع

باشد. میزان تخریب MB پس از چهار دوره استفاده از فتوکاتالیست در حدود ۷۱ درصد بود. نحوه جداسازی نانوکامپوزیت T₈₈F₆G₆ در شکل ۱۳ نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشاهده می شود، نانوذرات کروی T₈₈F₆G₆ پس از قرار گرفتن در معرض یک میدان مغناطیسی خارجی به سرعت از محلول جدا شده و این ویژگی برای بازیافت نانوکامپوزیت بسیار مناسب است. بازیافت نانوذرات به وسیله روش هایی همچون فیلتراسیون و سانتریفیوژ، زمان بر و پرهزینه است. جداسازی مغناطیسی باعث کاهش تلفات جرمی نسبت به سایر روش های معمول جداسازی می شود و هزینه های بازیافت را به طور مؤثر کاهش می دهد.

۳-۵- بررسی سینتیک واکنش تخریب متیلن آبی

سینتیک واکنش، تغییرات غلظت با گذشت زمان را نشان می دهد و به منظور ارزیابی مکانیسم واکنش تخریب ماده رنگی به کار می رود. در صورتی که سینتیک واکنش بر اساس سینتیک مرتبه صفر و اول بیان شود تغییرات غلظت با زمان به ترتیب از معادلات ۳ و ۴ محاسبه می شود

$$C - C_0 = -K_0 t \quad (3)$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -K_1 t \quad (4)$$

همچنین معادله ۵ سینتیک مرتبه دوم را بیان می کند

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = K_2 t \quad (5)$$



جدول ۲- داده‌های سینتیکی تخریب متیلن آبی به وسیله $T_{88}F_6G_6$

Table 2. The kinetic data for degradation of MB in the presence of $T_{88}F_6G_6$

Photocatalyst	MB concentration (mg/L)	Kinetic zero order		Kinetic first order		Kinetic second order	
		K_0	R^2	K_1	R^2	K_2	R^2
$T_{88}F_6G_6$	3	0.0307	0.8300	0.0268	0.9839	0.0334	0.9063

جدول ۳- مقایسه عملکرد تخریب آلاینده‌ها توسط نانوکامپوزیت‌های سنتز شده

Table 3. Comparison of pollutants degradation efficiency by prepared composites

Nanocomposite	Pollutant	Irradiation time (min)	Performance (%)	Reference
$TiO_2/Fe_3O_4/GO$	herbicides	140 min- Xenon lamp	100	(Tang et al., 2013)
$TiO_2/Fe_3O_4/GO$	Uranium(VI)	200 min-UV	96	(Li et al., 2017)
$TiO_2/Fe_3O_4/GO$	microcystin	30 min-UV	100	(Liang et al., 2014)
$TiO_2/Fe_3O_4/RGO$	MB	180 min-Xenon lamp	100	(Li et al., 2015)
$TiO_2/Fe_3O_4/GO$	MB	80 min- visible	90	This study

دی‌اکسید در حفرات کوچک Fe_3O_4 در ترکیب سه‌تایی $T_{88}F_6G_6$ مانع از رشد نانوذرات می‌شود به طوری که متوسط اندازه نانوذرات حدود ۴ نانومتر گزارش شده است. عوامل مذکور موجب بهبود فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت می‌شود و نشان از تأثیر قابل توجه استفاده همزمان از Fe_3O_4 و GO با نسبت‌های برابر در ساخت فتوکاتالیست است، به طوری که در مدت زمان ۸۰ دقیقه نرخ تخریب ۹۰ درصد را نشان می‌دهد.

۲- استفاده از نور خورشید در مقایسه با لامپ به علت طیف طول موج گسترده نور خورشید، نتایج بهتری را در عملکرد فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت به همراه داشت. به طوری که در نانوکامپوزیت $T_{88}F_6G_6$ میزان تخریب متیلن آبی ۱۰ درصد بیشتر از لامپ بود. ۳- با توجه به اینکه نانوکامپوزیت خواص پارامغناطیسی خوبی از خود نشان داد در نتیجه امکان استفاده از میدان مغناطیسی به منظور جداسازی فتوکاتالیست از محیط وجود دارد. جداسازی با اعمال میدان مغناطیسی باعث کاهش تلفات جرمی نسبت به سایر روش‌های معمول مانند فیلتراسیون و سانتریفیوژ کردن می‌شود.

۵- قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های همه‌جانبه مرکز تحقیقات مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی ارومیه کمال تشکر و قدردانی را دارند.

لامپ بهتر از استفاده از لامپ فرابنفش است ولی همچنان فعالیت تیتانیم دی‌اکسید تحت تابش نور مرئی بیشتر است. لازم به ذکر است که یکی از موانع گسترش فرایندهای فتوکاتالیستی در مقیاس صنعتی به کارگیری فتوکاتالیست تحت تابش نور فرابنفش است.

۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر از آهن اکسید و گرافن اکسید به منظور بهبود عملکرد فتوکاتالیستی و بازیافت نانوذرات TiO_2 و سنتز ترکیب سه‌تایی $TiO_2/Fe_3O_4/GO$ استفاده شد. با استفاده از روش ترکیبی سل ژل-هیدروترمال، ۱۲ درصد از تیتانیم دی‌اکسید با نسبت‌های برابر GO و Fe_3O_4 جایگزین شد و محصول خالص و همگن $T_{88}F_6G_6$ در کمترین زمان ممکن و با استفاده از تجهیزات ساده تولید شد.

نتایج حاصل از ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت در حذف متیلن آبی در مقایسه با TiO_2 و مشخصه‌یابی محصول در ادامه خلاصه می‌شود:

۱- گرافن اکسید به عنوان یک مسیر الکترونی مانع از باز ترکیب الکترون حفرة می‌شود و با ایجاد مساحت سطح بالا، تولید الکترون توسط TiO_2 را افزایش می‌دهد و آهن اکسید که باند هدایت پایین تر و باند ظرفیت بالاتری نسبت به TiO_2 دارد، به عنوان گیرنده الکترون و حفرة عمل می‌کند. همچنین هسته‌گذاری نانوذرات تیتانیم



References

- Ahmad, A., Mohd-Setapar, S. H., Chuong, C. S., Khatoon, A., Wani, W. A., Kumar, R., et al. 2015. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Advances*, 5, 30801-30818.
- Al-Ghouti, M., Khraishah, M., Allen, S. & Ahmad, M. 2003. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management*, 69, 229-238.
- Beydoun, D., Amal, R., Low, G. & Mcevoy, S. 2002. Occurrence and prevention of photodissolution at the phase junction of magnetite and titanium dioxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 180, 193-200.
- Carneiro, P. A., Osugi, M. E., Sene, J. J., Anderson, M. A. & Zanoni, M. V. B. 2004. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO₂ thin-film electrodes. *Electrochimica Acta*, 49, 3807-3820.
- Chakrabarti, S. & Dutta, B. K. 2004. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 112, 269-278.
- Chang, Y.-N., Ou, X.-M., Zeng, G.-M., Gong, J.-L., Deng, C.-H., Jiang, Y., et al. 2015. Synthesis of magnetic graphene oxide-TiO₂ and their antibacterial properties under solar irradiation. *Applied Surface Science*, 343, 1-10.
- Cong, Y., Long, M., Cui, Z., Li, X., Dong, Z., Yuan, G., et al. 2013. Anchoring a uniform TiO₂ layer on graphene oxide sheets as an efficient visible light photocatalyst. *Applied Surface Science*, 282, 400-407.
- Gad-Allah, T. A., Kato, S., Satokawa, S. & Kojima, T. 2009. Treatment of synthetic dyes wastewater utilizing a magnetically separable photocatalyst (TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄): parametric and kinetic studies. *Desalination*, 244, 1-11.
- Harifi, T & Montazer, M. 2014. A novel magnetic reusable nanocomposite with enhanced photocatalytic activities for dye degradation. *Separation and Purification Technology*, 134, 210-219.
- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C. & Herrmann, J.-M. 2001. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31, 145-157.
- Jing, J., Li, J., Feng, J., Li, W. & William, W. Y. 2013. Photodegradation of quinoline in water over magnetically separable Fe₃O₄/TiO₂ composite photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 219, 355-360.
- Kang, S.-F., Liao, C.-H. & Po, S.-T. 2000. Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology. *Chemosphere*, 41, 1287-1294.
- Li, L., Li, X., Duan, H., Wang, X. & Luo, C. 2014. Removal of Congo Red by magnetic mesoporous titanium dioxide-graphene oxide core-shell microspheres for water purification. *Dalton Transactions*, 43, 8431-8438.
- Li, Z.-J., Huang, Z.-W., Guo, W.-L., Wang, L., Zheng, L.-R., Chai, Z.-F., et al. 2017. Enhanced photocatalytic removal of uranium (VI) from aqueous solution by magnetic TiO₂/Fe₃O₄ and its graphene composite. *Environmental Science and Technology*, 51, 5666-5674.
- Li, Z.-Q., Wang, H.-L., Zi, L.-Y., Zhang, J.-J. & Zhang, Y.-S. 2015. Preparation and photocatalytic performance of magnetic TiO₂-Fe₃O₄/graphene (RGO) composites under VIS-light irradiation. *Ceramics International*, 41, 10634-10643.



- Liang, Y., He, X., Chen, L. & Zhang, Y. 2014. Preparation and characterization of TiO₂-Graphene@ Fe₃O₄ magnetic composite and its application in the removal of trace amounts of microcystin-LR. *RSC Advances*, 4, 56883-56891.
- Ma, J., Guo, S., Guo, X. & Ge, H. 2015. A mild synthetic route to Fe₃O₄@ TiO₂-Au composites: preparation, characterization and photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 353, 1117-1125.
- Maji, S. K., Mukherjee, N., Mondal, A. & Adhikary, B. 2012. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of α -Fe₂O₃ nanoparticles. *Polyhedron*, 33, 145-149.
- Mehrjouei, M., Müller, S. & Möller, D. 2015. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 263, 209-219.
- Mishra, N. S., Reddy, R., Kuila, A., Rani, A., Mukherjee, P., Nawaz, A., et al. 2017. A review on advanced oxidation processes for effective water treatment. *Current World Environment*, 12, 470-490.
- Nasr, M., Balme, S. B., Eid, C., Habchi, R., Miele, P. & Bechelany, M. 2016. Enhanced visible-light photocatalytic performance of electrospun rGO/TiO₂ composite nanofibers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121, 261-269.
- Nazari, Y. & Salem, S. 2017. Magnetisation of TiO₂/reduced graphene oxide nano photocatalyst. *International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering*, 102, 50-56.
- Niu, H., Wang, Q., Liang, H., Chen, M., Mao, C., Song, J., et al. 2014. Visible-light active and magnetically recyclable nanocomposites for the degradation of organic dye. *Materials*, 7, 4034-4044.
- Özkan, A., Özkan, M., Gürkan, R., Akcay, M. & Sökmen, M. 2004. Photocatalytic degradation of a textile azo dye, Sirius Gelb GC on TiO₂ or Ag-TiO₂ particles in the absence and presence of UV irradiation: the effects of some inorganic anions on the photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, 29-35.
- Peng, G., Ellis, J. E., Xu, G., Xu, X. & Star, A. 2016. In situ grown TiO₂ nanospindles facilitate the formation of holey reduced graphene oxide by photodegradation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8, 7403-7410.
- Qadri, S., Ganoe, A. & Haik, Y. 2009. Removal and recovery of acridine orange from solutions by use of magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 318-323.
- Ren, W., Ai, Z., Jia, F., Zhang, L., Fan, X. & Zou, Z. 2007. Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 69, 138-144.
- Rezaei, M. & Salem, S. 2016a. Optimal TiO₂-graphene oxide nanocomposite for photocatalytic activity under sunlight condition: synthesis, characterization, and kinetics. *International Journal of Chemical Kinetics*, 48, 573-583.
- Rezaei, M. & Salem, S. 2016b. Photocatalytic activity enhancement of anatase-graphene nanocomposite for methylene removal: degradation and kinetics. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 167, 41-49.
- Rezaei, M., Salem, S. & Salem, A. 2016c. Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ under visible light irradiation by graphene oxide nano sheets. *Journal of Color Science and Technology*, 10(1), 13-21. (In Persian)
- Stengl, V., Popelková, D. & Vlácil, P. 2011. TiO₂ graphene nanocomposite as high performance photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 25209-25218.



- Subramani, A. & Jacangelo, J. G. 2015. Emerging desalination technologies for water treatment: a critical review. *Water Research*, 75, 164-187.
- Tang, Y., Zhang, G., Liu, C., Luo, S., Xu, X., Chen, L., et al. 2013. Magnetic TiO₂-graphene composite as a high-performance and recyclable platform for efficient photocatalytic removal of herbicides from water. *Journal of Hazardous Materials*, 252, 115-122.
- Toor, A. P., Verma, A., Jotshi, C., Bajpai, P. & Singh, V. 2006. Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor. *Dyes and Pigments*, 68, 53-60.
- Wang, W., Yu, J., Xiang, Q. & Cheng, B. 2012. Enhanced photocatalytic activity of hierarchical macro/mesoporous TiO₂-graphene composites for photodegradation of acetone in air. *Applied Catalysis B: Environmental*, 119, 109-116.
- Wu, W., Xiao, X., Zhang, S., Ren, F. & Jiang, C. 2011. Facile method to synthesize magnetic iron oxides/TiO₂ hybrid nanoparticles and their photodegradation application of methylene blue. *Nanoscale Research Letters*, 6, 533.
- Xiao, J., Xie, Y. & Cao, H. 2015. Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation. *Chemosphere*, 121, 1-17.
- Yao, Y., Li, G., Ciston, S., Lueptow, R. M. & Gray, K. A. 2008. Photoreactive TiO₂/carbon nanotube composites: synthesis and reactivity. *Environmental Science and Technology*, 42, 4952-4957.
- Yu, X., Liu, S. & Yu, J. 2011. Superparamagnetic γ -Fe₂O₃@ SiO₂@ TiO₂ composite microspheres with superior photocatalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 12-20.
- Zhang, C., Chen, H., Ma, M. & Yang, Z. 2015. Facile synthesis of magnetically recoverable Fe₃O₄/Al₂O₃/molecularly imprinted TiO₂ nanocomposites and its molecular cognitive photocatalytic degradation of target contaminant. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 402, 10-16.
- Zhang, G.-Y., Feng, Y., Xu, Y.-Y., Gao, D.-Z. & Sun, Y.-Q. 2012. Controlled synthesis of mesoporous α -Fe₂O₃ nanorods and visible light photocatalytic property. *Materials Research Bulletin*, 47, 625-630.
- Zhang, H., Wu, X., Wang, Y., Chen, X., Li, Z., Yu, T., et al. 2007. Preparation of Fe₂O₃/SrTiO₃ composite powders and their photocatalytic properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 280-283.

