



## افزایش فعالیت کاتالیزور نوری نانو ذرات $TiO_2$ تحت تابش نور مرئی با استفاده از نانو ورقه‌های اکسید گرافن

مصطفی رضائی<sup>۱</sup>، شیوا سالم<sup>۲\*</sup>، امین سالم<sup>۳</sup>

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹-۵۷۱۵۵
- ۲- استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹-۵۷۱۵۵
- ۳- دانشیار، آزمایشگاه فرآیندهای صنایع شیمیایی معدنی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵
- ۴- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۸۱۱-۱۶۶۸۸۱
- تاریخ دریافت: ۹۴/۳/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۴/۷/۲۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۵/۳/۲۰

### چکیده

در پژوهش حاضر، کامپوزیت‌های دی‌اکسید تیتانیم-اکسید گرافن با درصد‌های وزنی مختلف پیش ماده‌های اکسید گرافن و تترا بوتوکساید تیتانیم به روش سل ژل سنتز شده و مشخصه‌یابی محصولات با استفاده از پراش‌سنجی پرتو ایکس و طیف جذبی فرابنفش- مرئی انجام شد. بررسی فعالیت کاتالیزور نوری کامپوزیت‌های تهیه شده به منظور تجزیه آلاینده متیلن آبی نشان می‌دهد که کامپوزیت‌های حاصل، ظرفیت جذب بالایی داشته و استفاده از گرافن موجب افزایش محدوده جذب نور شده است. همچنین بررسی مدلهای ایزوترم جذب سطحی غیرخطی لانگمویر و فروندلیچ نشان می‌دهد که داده‌های جذب، تطابق بسیار خوبی با ایزوترم فروندلیچ داشته و جذب سطحی متیلن آبی روی سطح کامپوزیت به صورت شیمیایی اتفاق می‌افتد.

واژه‌های کلیدی: دی اکسید تیتانیم، گرافن، سل ژل، متیلن آبی، حذف، جذب سطحی.

## Enhancement of Photocatalytic Activity of $TiO_2$ Under Visible Light Irradiation by Graphene Oxide Nano Sheets

M. Rezaei<sup>1</sup>, Sh. Salem<sup>\*1</sup>, A. Salem<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, P.O. Box: 57155-419, Urmia, Iran

<sup>2</sup> Mineral Processing Research Center, Chemical Engineering Department, Sahand University of Technology, Tabriz, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran

<sup>3</sup> Center of Excellence for Color Science and Technology, P.O. Box: 166881-4811, Tehran, Iran

Received: 16-06-2015

Accepted: 13-10-2015

Available online: 09-06-2016

### Abstract

In this study,  $TiO_2$ -graphene oxide composites with different weight ratio of Titanium (IV) butoxide /Graphene Oxide were synthesized by sol-gel method. The products were characterized by X-ray diffraction method and UV-Vis spectrophotometer. The  $TiO_2$ -graphene oxide composites possessed a large adsorption capacity for methylene blue and extended light absorption range in comparison to the pure  $TiO_2$ . Evaluation of non-linear adsorption isotherm models including Langmuir and Freundlich suggests that adsorption data can be well described by Freundlich isotherm models. Adsorption of methylene blue on the surface of composite is chemisorption. *J. Color Sci. Tech.* 10(2016), 13-21©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:**  $TiO_2$ , Graphene, Sol-Gel, Methylene Blue, Elimination, Adsorption.

## ۱- مقدمه

تیتانیوم-گرافن به روش هیدروترمال<sup>۸</sup> فعالیت کاتالیزور نوری  $TiO_2$  را به منظور تجزیه رودامین B<sup>۹</sup> از آب، تحت تابش نور فرابنفش بهبود بخشیدند [۹]. در تحقیق دیگری که توسط عزیز<sup>۱۰</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۴ انجام شد، بهبود فعالیت کاتالیزور نوری  $TiO_2$  با استفاده از گرافن، به منظور تجزیه ۲،۴-دی کلرو فنول به اثبات رسید [۱۰]. با وجود اینکه گرافن به عنوان یک جاذب با سطح ویژه بالا، نقش کلیدی را در کاهش گاف انرژی و کاهش نرخ بازترکیب جفت الکترون-حفره دارد، اما مطالعات انجام شده و بررسی منابع مختلف نشان می‌دهد که ماهیت جذب سطحی آلاینده‌های مختلف توسط نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم-گرافن مورد مطالعه قرار نگرفته است. لذا در پژوهش حاضر، ابتدا اکسید گرافن به روش هامرز<sup>۱۱</sup> سنتز شده و سپس کامپوزیت‌های دی اکسید تیتانیوم-اکسید گرافن با درصد‌های وزنی مختلف گرافن به روش سل ژل تهیه شدند. به منظور بررسی تاثیر گرافن در بهبود فعالیت کاتالیزور نوری، نمونه  $TiO_2$  خالص نیز به روش مشابه سنتز گردید. فعالیت کاتالیزور نوری نمونه‌های تهیه شده با استفاده از تجزیه آلاینده MB ارزیابی شده و ماهیت جذب سطحی MB با استفاده از مدل‌های ایزوترم جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

تترا بوتکساید تیتانیوم<sup>۱۲</sup>، جرم مولی ۳۴۰،۳۲ و خلوص ۹۷ درصد از شرکت سیگما آلدریج<sup>۱۳</sup> تهیه شد. پودر گرافیت طبیعی با متوسط اندازه ذره ۳۲ میکرومتر، جرم مولی ۱۲،۰۱ و خلوص ۹۹،۹ درصد، اتانول خالص با فرمول شیمیایی  $C_2H_5OH$  و جرم مولی ۴۶،۰۷، اسید سولفوریک غلیظ با فرمول شیمیایی  $H_2SO_4$  و جرم مولی ۹۸،۰۸ و متیلن آبی از شرکت مرک<sup>۱۴</sup> آلمان خریداری شدند. مشخصات ماده رنگزای متیلن آبی و ساختار شیمیایی آن به ترتیب در جدول ۱ و شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: مشخصات ماده رنگزای کاتیونی متیلن آبی.

نام شیمیایی	$\lambda_{max}$ (nm)	فرمول مولکولی	وزن مولکولی
متیلن آبی	۶۶۵	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	۳۱۹،۸۵

دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) به علت خواص بسیار مناسب، بیش از هر ماده دیگری برای پژوهش‌های کاتالیزور نوری مورد استفاده قرار می‌گیرد. برخی از خواص متمایز کننده این کاتالیزور نوری نسبت به سایر نیمه‌هادی‌ها شامل پایداری بالا، قیمت پایین، غیرسمی بودن و عملکرد کاتالیزور نوری بسیار خوب آن است [۱]. با وجود مزایای ذکر شده،  $TiO_2$  به دلیل گاف انرژی بالا (۳،۲) الکترون ولت در فاز آناتاز<sup>۱</sup>، تنها قادر به جذب حدود ۴ درصد از نور خورشید بوده و همین امر سبب کاهش بازده این کاتالیزور نوری شده است. در سال‌های گذشته، محققان از روش‌های مختلفی از جمله دوپ کردن آنیون، کاتیون و ساخت کامپوزیت‌های نیمه‌هادی برای کاهش گاف انرژی  $TiO_2$  استفاده کرده‌اند. به طور مثال یو<sup>۲</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۶ بازده کاتالیزور نوری  $TiO_2$  را با استفاده از دوپ کردن آنیون‌های نیترژن و گوگرد به منظور تجزیه استن و فرمالدئید تحت تابش نور مرئی بهبود بخشیدند [۲]. چن<sup>۳</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۴ تجزیه موثر متیلن آبی<sup>۴</sup> (MB) در حضور نور مرئی را با استفاده از  $TiO_2$  دوپ شده با وانادیم گزارش نمودند [۳]. همچنین در سال ۲۰۰۸ ژو<sup>۵</sup> و همکارانش فعالیت کاتالیزور نوری  $TiO_2$  را با استفاده از تهیه کامپوزیت نیمه‌هادی  $TiO_2$ -CdS افزایش دادند [۴]. با وجود کاهش گاف انرژی  $TiO_2$  و بهبود فعالیت کاتالیزور نوری آن با استفاده از روش‌های مذکور، همچنان عملکرد این کاتالیزور نوری به دلیل نرخ بالای بازترکیب جفت الکترون-حفره مطلوب نبوده و همچنین عملکرد این کاتالیزور نوری در زمینه جذب سطحی مواد رنگزای رضایت بخش نیست. در این راستا استفاده از مواد کربنی به دلیل مزایای منحصر به فردی از جمله پایداری بالا، بی اثر بودن از لحاظ شیمیایی در هر دو محیط اسیدی و بازی و سطح ویژه بالا می‌تواند موثر واقع گردد. گرافن<sup>۶</sup> یکی از آلوتروپ‌های کربن با استحکام بسیار بالا است که با توجه سطح ویژه زیاد، هدایت حرارتی و الکتریکی بالا و حامل بار بودن می‌تواند علاوه بر کاهش گاف انرژی، با پذیرش الکترون‌های برانگیخته شده باند هدایت  $TiO_2$ ، نرخ بازترکیب جفت الکترون-حفره را کاهش دهد. طی سال‌های اخیر، از کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم-گرافن در کاربردهای مختلف از جمله تولید هیدروژن، ساخت کاشی‌های ضد باکتری، ساخت سطوح خودتمیزشونده و تجزیه آلاینده‌های آلی استفاده شده است [۵-۸]. در سال ۲۰۱۲ مین<sup>۷</sup> و همکارانش با سنتز کامپوزیت دی اکسید

- 1- Anatase
- 2- Yu
- 3- Chen
- 4- Methylene Blue
- 5- Zhu
- 6- Graphene
- 7- Min

- 8- Hydrothermal
- 9- Rhodamine B
- 10- Aziz
- 11- Hummers
- 12-  $Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$
- 13- Sigma Aldrich
- 14- Merck

حلال، محلول به مدت ۲۴ ساعت، در داخل گرم‌خانه تحت دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. کامپوزیت‌های تهیه شده به صورت اختصاری تحت عنوان TG-x نام‌گذاری شدند که x نشان دهنده درصد گرافن موجود در کامپوزیت است. انتخاب محدوده استفاده از اکسید گرافن در ساخت کامپوزیت بر اساس مطالعات و انجام آزمایشات اولیه انجام پذیرفت. با توجه به ارزیابی تاثیر سه درصد مختلف گرافن شامل ۷، ۹ و ۱۱ درصد بر فعالیت کامپوزیت، نمونه‌های به دست آمده به ترتیب تحت عنوان TG-7، TG-9 و TG-11 نام‌گذاری شدند. برای بررسی تاثیر گرافن در افزایش فعالیت کاتالیزور نوری، نمونه TiO<sub>2</sub> خالص نیز مطابق روش فوق بدون استفاده از گرافن سنتز شد [۱۱-۱۳]. طرحی شمایی از روند سنتز کامپوزیت دی اکسید تیتانیم-اکسید گرافن در شکل ۲ نشان داده شده است.

#### ۲-۲-۲-۲-۲ مشخصه یابی نمونه‌ها

در تحقیق حاضر جهت بررسی ساختار و شناسایی فاز موجود در نمونه‌های سنتز شده از پراش‌سنجی پرتو ایکس (XRD<sup>۱</sup>) استفاده شده و پرتو ایکس توسط لامپ مسی (CuK $\alpha$ ) تحت زوایای ۲θ برابر ۱۰ تا ۸۰ درجه به سطح نمونه تابیده شده است و همچنین به منظور محاسبه متوسط اندازه بلورک از رابطه شرر<sup>۲</sup> (رابطه ۱) استفاده شده است [۱۴].

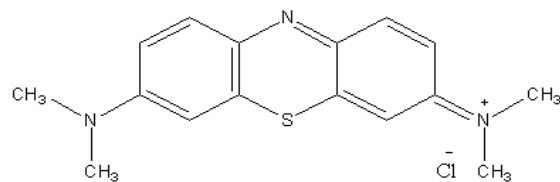
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در این رابطه D اندازه بلورک (nm)،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس برابر ۰٫۵۴۰۶۰، K ثابتی برای ساختار مکعبی برابر ۰٫۹،  $\beta$  پهنای پیک در نصف شدت بیشینه هر پیک (رادیان) و  $\theta$  زاویه براگ است.

همچنین به منظور بررسی ریز ساختاری کامپوزیت دی اکسید تیتانیم-اکسید گرافن از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM<sup>۱</sup>)، مدل LEO 1430VP استفاده شده است.

#### ۲-۲-۲-۳ ارزیابی فعالیت کاتالیزور نوری

فعالیت کاتالیزور نوری TiO<sub>2</sub> و کامپوزیت‌های TG-x، با استفاده از تخریب نوری آلاینده MB در یک محلول آبی و تحت دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. در تمامی آزمایش‌ها از نور خورشید به عنوان منبع تابش استفاده شد. ابتدا میزان ۱۲ میلی‌گرم TiO<sub>2</sub> و کامپوزیت‌های TG-x، به ۲۵ میلی‌لیتر محلول متیلن آبی با غلظت ۳ mg.l<sup>-۱</sup> اضافه شد. سپس سوسپانسیون حاصل به مدت ۲۰ دقیقه برای برقراری تعادل جذب-دفع و توزیع مناسب ذرات کاتالیزور در



شکل ۱: ساختار شیمیایی ماده رنگزای متیلن آبی.

#### ۲-۲-۲-۲-۲ روش کار

#### ۲-۲-۲-۱-۲-۲ سنتز اکسید گرافن و کامپوزیت دی اکسید تیتانیم-اکسید گرافن

اکسید گرافن با استفاده از پودر گرافیت طبیعی به روش هامرز سنتز شد. ابتدا ۱۰ گرم پودر گرافیت طبیعی به ۲۳۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ در دمای صفر درجه سانتی‌گراد اضافه گردید. سپس ۳۰ گرم پتاسیم پرمنگنات به آرامی به مخلوط اضافه و مخلوط حاصل در دمای C<sup>۵۵</sup> به مدت ۲ ساعت هم‌زده شد. مخلوط توسط ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر رقیق گردید و به مدت ۳۰ دقیقه به شدت هم‌زده شد. در ادامه ۳۵ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید ۳۰٪ به صورت قطره قطره و در مدت زمان ۵ دقیقه اضافه شد. به منظور حذف یون‌های فلزی باقی‌مانده، مخلوط چندین بار با آب مقطر و استن شسته شد. سپس به منظور دستیابی به پودر اکسید گرافیت، مخلوط در دمای C<sup>۹۰</sup> به مدت ۱۲ ساعت، در گرم‌خانه حرارت داده شد. در نهایت پودر اکسید گرافیت با ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط شده و به مدت ۲ ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت. محصول نهایی صاف و به مدت ۶ ساعت در دمای C<sup>۹۰</sup> به منظور دستیابی به پودر اکسید گرافن، در گرم‌خانه خشک گردید [۱۱].

برای تهیه کامپوزیت دی اکسید تیتانیم-اکسید گرافن، ابتدا ۶۰ میلی‌گرم اکسید گرافن به ۶۰ میلی‌لیتر اتانل اضافه شد. سپس مقادیر مختلفی از تترا بوتوکساید تیتانیم (۰٫۵۵-۱٫۲ میلی‌لیتر) به صورت قطره قطره و تحت هم‌زدن شدید به محلول اضافه گردید. در pH های کم، احتمال رسیدن به ذرات کوچک‌تر بیشتر است. اما به دلیل سرعت آبکافت بالا، زنجیرهای لازم جهت تشکیل ژل، ایجاد نمی‌شوند. از طرف دیگر در pH های بالا، ذرات رشد کرده و متوسط اندازه ذرات بالاتری حاصل خواهد شد. با در نظر گرفتن عوامل مذکور و همچنین این نکته که عملیاتی نمودن فرآیند در pH خنثی ارجحیت بیشتری نسبت به فرآیندهای اسیدی و بازی دارد، pH پیش ماده با استفاده از هیدروکلریک اسید و محلول آمونیاک برابر ۷ تنظیم شد [۱۲]. سپس محلول به مدت ۳ ساعت تحت هم‌زدن در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته و سپس به منظور تبخیر

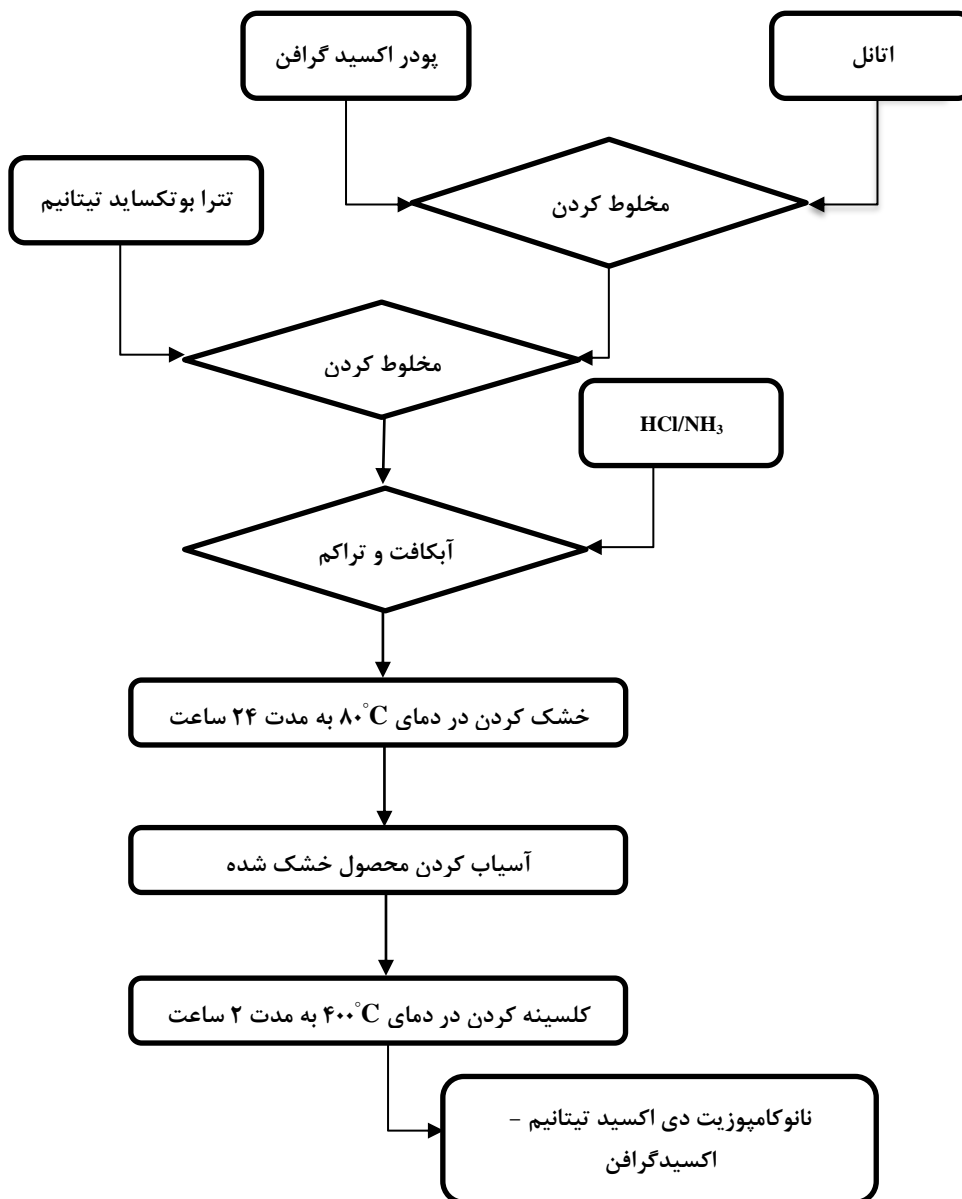
1- X-ray Diffraction

2- Scherrer

- اکسید گرافن با همان شرایط قبلی سه بار تکرار شد و فعالیت کاتالیزور نوری هر یک از نمونه‌ها با نمونه‌ای که به روش مشابه تهیه شده بود به منظور تجزیه آلاینده متیلن آبی مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه نتایج حاصل با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نشان داد که برای هر نمونه (با سه بار تکرار در سنتز) متیلن آبی تقریباً به مقدار یکسانی حذف شده است.

محلول، در یک محیط کاملاً تاریک هم‌زده شد. سپس سوسپانسیون حاصل تحت تابش نور خورشید قرار گرفت. تغییرات غلظت MB با استفاده از دستگاه طیف‌سنج فرابنفش-مرئی در فواصل زمانی مشخص، ثبت و از پیک جذب MB در ۶۶۵ نانومتر برای محاسبه غلظت استفاده شد. لازم به ذکر است که به منظور ایجاد شرایط یکسان، تمامی آزمایش‌های بررسی فعالیت کاتالیزور نوری، در محدوده زمانی ۱۰ صبح الی ۱۴ بعد از ظهر چند روز متوالی با شدت تابش نور تقریباً یکسان صورت پذیرفت. برای بررسی صحت نتایج، آزمایش سنتز دی اکسید تیتانیم و کامپوزیت‌های دی اکسید تیتانیم

#### 1- Scanning electron microscopy



شکل ۲: طرح شمایی روند ساخت کامپوزیت دی اکسید تیتانیم - اکسید گرافن.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تحلیل الگوهای XRD

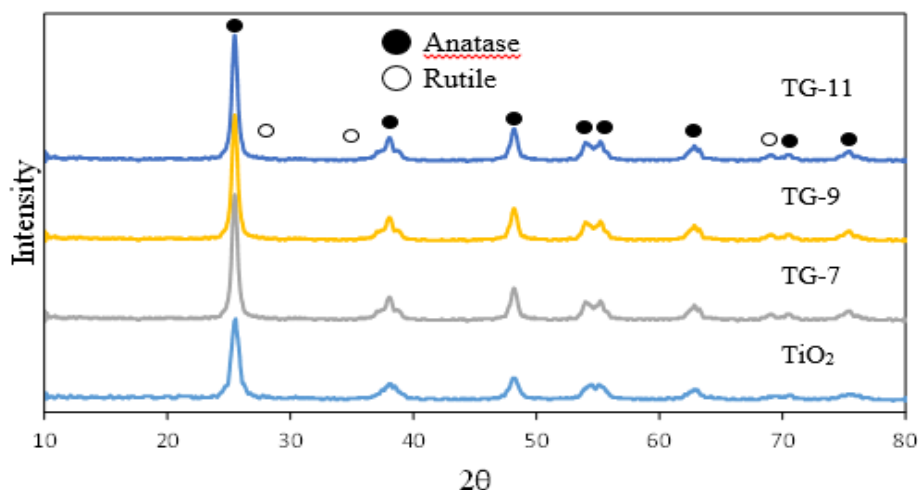
الگوی XRD، TiO<sub>2</sub> و کامپوزیت‌های TG-x با درصدهای وزنی مختلف گرافن، در شکل ۳ نشان داده شده است. الگوهای XRD به وضوح پیک‌های فاز آناتاز را در ساختار TiO<sub>2</sub> و TG-x نشان داده است. تمامی پیک‌های کامپوزیت TG-x، مربوط به فاز آناتاز بوده و پیک اکسید گرافن (GO) در الگوی XRD مشاهده نشده است. دلیل این امر مقدار کم گرافن موجود در کامپوزیت و شدت پراش نسبتاً کم آن است [۱۷-۱۵].

برای محاسبه اندازه بلورک‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس، با اندازه‌گیری پهنای پیک در نصف شدت بیشینه هر پیک (β) برای نمونه‌های TiO<sub>2</sub>، TG-7، TG-9، TG-11 و بهره‌گیری از رابطه دبای-شرر، اندازه بلورک‌ها در هر ۲θ محاسبه شده و مقدار متوسط

آنها در جدول ۲ ارائه شده است. اندازه بلورک در پنج پیک اصلی با اندیس میلر<sup>۱</sup> یا مختصات صفحه (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۲۱۱) و (۲۰۴) نیز در جدول ۲ گزارش شده است.

بررسی نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که متوسط اندازه بلورک تمام نمونه‌های سنتز شده در مقیاس نانو قرار دارد و استفاده از ترکیب درصدهای مختلف گرافن، بر متوسط اندازه بلورک تاثیر داشته است. افزودن گرافن تا ۷٪ موجب افزایش ۴۰ درصدی متوسط اندازه بلورک می‌شود. در کاتالیزور نوری که حاوی ۹٪ گرافن است، حالت بهتری اتفاق افتاده و متوسط اندازه بلورک حدود ۶ درصد کاهش می‌یابد.

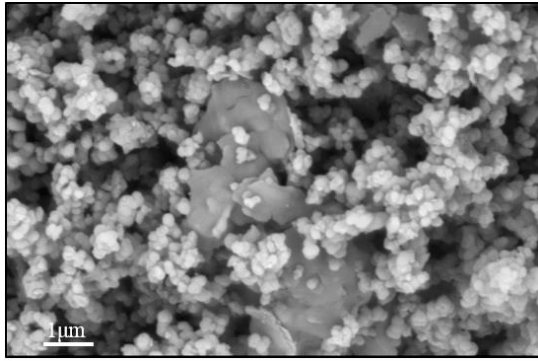
1- Miller indices



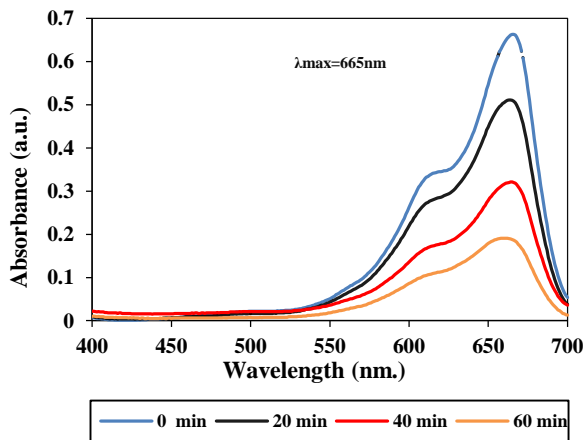
شکل ۳: الگوی XRD نمونه‌های TiO<sub>2</sub> خالص، TG-7، TG-9 و TG-11.

جدول ۲: اندازه بلورک (D) و فاصله صفحات (d<sub>hkl</sub>) نمونه‌های تهیه شده

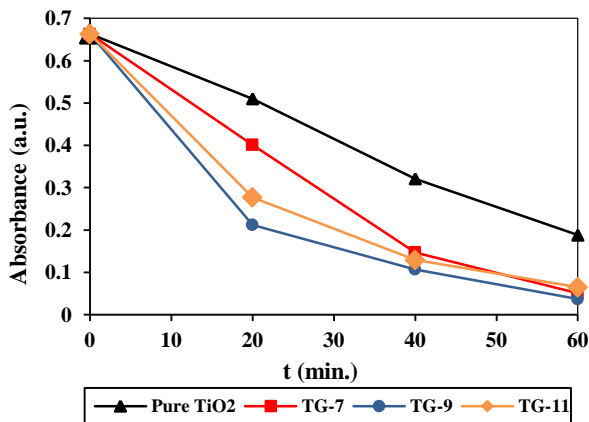
اندازه متوسط (nm)	D (nm)	d <sub>204</sub>	D (nm)	d <sub>211</sub>	D (nm)	d <sub>200</sub>	D (nm)	d <sub>004</sub>	D (nm)	d <sub>101</sub>	نمونه
۱۷	۱۹	۱،۴۷	۱۵	۱،۶۹	۱۵	۱،۸۹	۱۷	۲،۳۷	۲۰	۳،۵	TiO <sub>2</sub>
۲۴	۱۷	۱،۴۲	۱۵	۱،۶۹	۱۸	۱،۸۹	۲۱	۲،۳۶	۵۱	۳،۴۸	TG-7
۱۶	۱۶	۱،۴۷	۱۸	۱،۶۹	۲۷	۱،۸۹	۷	۲،۳۵	۱۴	۳،۴۸	TG-9
۳۲	۱۶	۱،۴۸	۱۸	۱،۶۹	۵۶	۱،۸۹	۱۷	۲،۳۷	۵۲	۳،۵	TG-11



شکل ۴: تصویر SEM کامپوزیت TG-9 در مقیاس یک میکرومتر.



شکل ۵: طیف جذب فرابنفش-مرئی تجزیه MB با غلظت  $3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  توسط نمونه TG-9. (حجم محلول = ۲۵ میلی لیتر، جرم کاتالیزور = ۱۲ میلی گرم، غلظت متیلن آبی = ۳ میلی گرم در لیتر).



شکل ۶: تغییرات میزان جذب MB بر حسب زمان تابش در طول موج بیشینه. (مدت زمان تابش = ۶۰ دقیقه، طول موج بیشینه = ۶۶۵ نانومتر، منبع تابش = نور خورشید).

دلیل این امر این است که نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به خوبی روی سطح نانو ورقه‌های گرافن به صورت همگن پراکنده شده‌اند [۱۸]. هنگامی که میزان گرافن به ۱۱ درصد افزایش می‌یابد، یک افزایش ناگهانی و قابل ملاحظه برابر ۸۰٪ در متوسط اندازه بلورک دیده می‌شود. لذا با توجه به نتایج حاصل از محاسبه متوسط اندازه بلورک با استفاده از فرمول شرر می‌توان به این نتیجه رسید که افزودن بیش از ۹٪ گرافن به طور قابل توجهی موجب رشد بلورک خواهد شد.

### ۳-۲- تحلیل نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

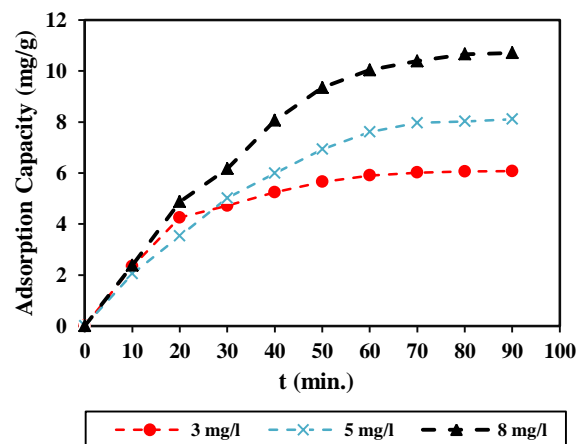
ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی کامپوزیت دی اکسید تیتانیم - اکسید گرافن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. تصویر SEM (شکل ۴) که مربوط به نمونه TG-9 است، نشان دهنده توزیع مناسب نانوذرات کروی  $\text{TiO}_2$  روی سطح نانو ورقه‌های گرافنی است. نانو ورقه‌های گرافنی به دلیل سطح ویژه بالا با توزیع حرارت در مرحله کلسینه کردن، مانع ایجاد نقاط داغ شده و از رشد نانوذرات  $\text{TiO}_2$  جلوگیری بعمل می‌آورد [۱۹].

### ۳-۳- تحلیل طیف جذب فرابنفش-مرئی

نتایج حاصل از طیف جذب فرابنفش-مرئی نشان می‌دهد که پس از ۶۰ دقیقه تابش نور خورشید، میزان تجزیه MB توسط  $\text{TiO}_2$ ، TG-7، TG-9 و TG-11 به ترتیب برابر ۶۳، ۷۱، ۹۲، ۴۳، ۹۴، ۲ درصد بوده است. به عبارت دیگر می‌توان گفت که با افزایش میزان گرافن موجود در نمونه‌های کامپوزیتی، با افزایش میزان گرافن تا ۹ درصد، نرخ تجزیه MB به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد اما بعد از این مقدار، کاهش نرخ تجزیه MB مشاهده می‌شود. این اتفاق نشان داد که افزایش بیش از حد مقدار گرافن موجود در کامپوزیت، سبب کاهش نقش کاتالیزور نوری  $\text{TiO}_2$  در جذب انرژی نور خورشید، کاهش تعداد الکترون‌های برانگیخته شده به باند هدایت و به دنبال آن تولید رادیکال آزاد کمتر به منظور تجزیه مواد آلاینده می‌شود. افزایش متوسط اندازه بلورک با افزودن ۱۱٪ گرافن می‌تواند دلیل دیگری بر کاهش فعالیت کاتالیزور نوری این کامپوزیت باشد. با افزایش متوسط اندازه بلورک سطح ویژه کاتالیزور نوری کاهش یافته و بسیاری از الکترون-حفره‌ها قبل از رسیدن به سطح کاتالیزور نوری باز ترکیب می‌شوند. بنابراین فعالیت کاتالیزور نوری در کنار وابستگی به سایر عامل‌های دیگر با اندازه بلورک نسبت عکس دارد [۱۶، ۱۵]. طیف جذب فرابنفش-مرئی تجزیه MB توسط نمونه بهینه (TG-9) در شکل ۵ و همچنین تغییرات میزان جذب MB بر حسب زمان تابش در طول موج بیشینه (۶۶۵ نانومتر) در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، تمام نمونه‌های نانوکامپوزیتی TG-x ظرفیت جذب بهتری را نسبت به نمونه  $\text{TiO}_2$  خالص دارند و بیشترین میزان ظرفیت جذب پس از گذشت یک ساعت تابش نور خورشید مربوط به نمونه TG-9 است.

#### ۴-۳- اثر غلظت اولیه MB

جهت بررسی تاثیر غلظت اولیه MB بر روی ظرفیت جذب سطحی، آزمایشات ارزیابی فعالیت کاتالیزور نوری در غلظت‌های مختلفی از MB (۳، ۵ و ۸ میلی‌گرم در لیتر) برای بهترین نمونه (TG-9) انجام شد. میزان ظرفیت جذب سطحی با استفاده از رابطه ۲ محاسبه گردید. در این رابطه C<sub>t</sub> و C<sub>0</sub> به ترتیب غلظت MB در زمان اولیه و زمان‌های تابش مختلف، m جرم کاتالیزور (بر حسب گرم) و V حجم محلول (بر حسب لیتر) است [۲۰]. نمودار ظرفیت جذب سطحی بر حسب زمان تابش، در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷: تاثیر غلظت اولیه MB روی میزان ظرفیت جذب سطحی

(نوع کامپوزیت= TG-9، زمان تابش= ۹۰ دقیقه، منبع تابش= نور خورشید، جرم کاتالیزور= ۱۲ میلی‌گرم).

همان‌طور که مشاهده می‌شود، ابتدا ظرفیت جذب با افزایش زمان به سرعت و با شیب زیاد افزایش یافته و سپس با افزایش زمان تابش از ۶۰ به ۹۰ دقیقه، شیب تقریباً ثابت شده و مقدار ظرفیت جذب سطحی ثابت می‌ماند. علت جذب سریع اولیه، اختلاف غلظت زیاد بین محلول و کامپوزیت است که با گذشت زمان کاهش می‌یابد. با گذشت زمان مکان‌های خالی روی سطح جاذب، پر شده و تعادل جذب-دفع برقرار می‌شود. در واقع ثابت بودن تعداد جایگاه‌های فعال کامپوزیت TG-9 در برابر افزایش تعداد مولکول‌های MB و اشباع شدن سطح جاذب در غلظت‌های بالای MB را می‌توان دلیل عمده این روند کاهش‌ی ذکر نمود.

$$q_{ads} = \left( \frac{C_0 - C_t}{m} \right) \times V \quad (2)$$

#### ۵-۳- ایزوترم‌های جذب سطحی

برای بررسی ماهیت جذب، مطالعات ایزوترمی در غلظت‌های مختلفی از MB (۳، ۴، ۵، ۷ و ۸ میلی‌گرم در لیتر) برای کاتالیزور نوری TG-9

انجام شد. از مدل‌های ایزوترم خطی فروندلیچ<sup>۱</sup> و لانگمویر<sup>۲</sup> (به ترتیب روابط ۳ و ۴) برای به دست آوردن مشخصه‌های هر مدل استفاده شد [۲۰].

$$\ln q_{ads} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (3)$$

$$\frac{C_{eq}}{q_{ads}} = \frac{1}{K_L} + a_L \frac{C_{eq}}{K_L} \quad (4)$$

در این روابط C<sub>eq</sub> و q<sub>ads</sub> به ترتیب غلظت تعادلی (mg/l) و ظرفیت جذب سطحی (mg/g) هستند. در مدل ایزوترم فروندلیچ ثابت K<sub>f</sub> نشان دهنده درجه جذب سطحی بر حسب (mg/g) و n تمایل به جذب سطحی را نشان می‌دهد. K<sub>L</sub> و a<sub>L</sub> نیز ثوابت مدل ایزوترم لانگمویر می‌باشند که به ترتیب نشان دهنده نیروهای پیوندی جاذب و جذب شونده و ثابت تعادل جذب سطحی با واحد (l/mg) هستند و تمایل اتصال جذب شونده بر روی سطح جاذب را نشان می‌دهد. ظرفیت جذب سطحی (C<sub>cap</sub>) و عامل مشخص کننده جذب (R<sub>L</sub>) در ایزوترم لانگمویر به ترتیب با استفاده از روابط ۵ و ۶ محاسبه می‌شود.

$$C_{cap} = \frac{K_L}{a_L} \quad (5)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{eq}} \quad (6)$$

با توجه به مدل ایزوترم لانگمویر مقدار R<sub>L</sub> مشخصات جذب را بیان می‌کند به طوری که:

- اگر R<sub>L</sub> = ۱ باشد جذب به صورت خطی است
- اگر R<sub>L</sub> = ۰ باشد جذب برگشت‌ناپذیر است
- اگر R<sub>L</sub> > ۱ باشد جذب نامطلوب است
- اگر R<sub>L</sub> > ۰ > ۱ باشد جذب مطلوب است

پس از محاسبه مشخصه‌های مربوط به هر مدل از روابط فوق، از مدل‌های غیرخطی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ (به ترتیب معادلات ۷ و ۸) برای ارزیابی برازش داده‌های تعادلی جذب سطحی استفاده شد [۲۱-۲۳].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

1- Freundlich  
2- Langmuir

$$Rms = \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^n (q_{i,exp} - q_{i,cal})^2 \right)^{1/2} \quad (9)$$

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{i,exp} - q_{i,cal}}{q_{i,exp}} \right| \quad (10)$$

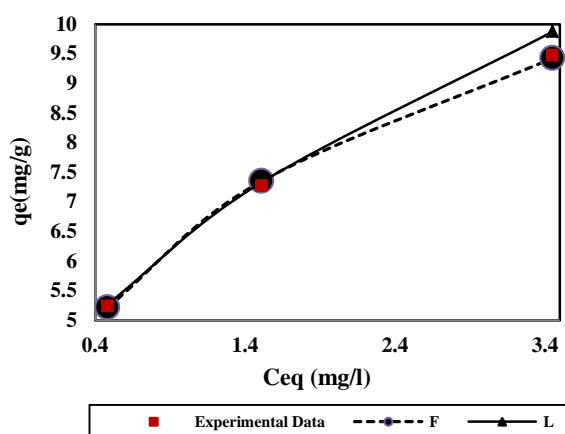
در این روابط  $q_{i,exp}$  و  $q_{i,cal}$  به ترتیب مقدار ماده رنگزای متیلن آبی جذب شده آزمایشگاهی و محاسبه شده در لحظه تعادل بر حسب  $mg/g$  و  $n$  تعداد آزمایش‌ها می‌باشد.

مشخصه‌های مربوط به هر مدل به همراه مقادیر ضریب همبستگی ( $R^2$ ) و داده‌های آماری در جدول ۳ گزارش شده است. نتایج گردآوری شده در جدول ۳ نشان می‌دهد که مدل فروندلیچ با ضریب همبستگی بیشتر و  $Rms$  و  $ARE$  پایین‌تر، بالاترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی دارد. در این مدل ایزوترمی، مقدار  $n$  نشان‌دهنده مشخصات جذب است. اگر مقدار آن کمتر از یک باشد نشان می‌دهد که جذب سطحی به صورت فیزیکی بوده و در غیر این صورت جذب سطحی به صورت شیمیایی اتفاق افتاده است [۲۴]. بنابراین در این مطالعه، از آنجایی که مقدار  $n$  برابر ۳,۴۵۲ بدست آمده است می‌توان گفت که جذب سطحی شیمیایی رنگزای متیلن آبی بر روی سطح کامپوزیت دی اکسید تیتانیم - اکسید گرافن اتفاق افتاده است.

- 1- Root mean square error
- 2- Average relative error

در این روابط  $C_e$  و  $q_e$  به ترتیب غلظت و ظرفیت جذب تعادلی بر حسب  $mg/l$  و  $mg/g$  و  $q_m$  حداکثر ظرفیت جذب رنگزای متیلن آبی روی سطح کامپوزیت دی اکسید تیتانیم - اکسید گرافن بر حسب  $mg/g$  است.

در شکل ۸ منحنی‌های حاصل از رسم ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ در مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی نشان داده شده است. برای مقایسه عددی میزان تطابق مدل‌های مطالعه شده، بررسی‌های آماری  $Rms$  و  $ARE$  با استفاده از روابط ۹ و ۱۰ انجام شد.



شکل ۸: بررسی تطابق منحنی ایزوترم‌های جذب سطحی با داده‌های آزمایشگاهی. (جرم جاذب: ۱۲ میلی‌گرم، زمان تابش: ۹۰ دقیقه، غلظت متیلن آبی: ۳-۸ میلی‌گرم در لیتر).

جدول ۳: مشخصه‌های ایزوترم‌های جذب سطحی متیلن آبی روی کامپوزیت دی اکسید تیتانیم - اکسید گرافن.

مدل ایزوترم	مشخصه	مقادیر	$R^2$	$Rms$	$ARE$
لانگمویر	$K_L (l/mg)$	۱۷,۲۴	۰,۹۸	$۱۰^{-۲} \times ۵,۵۹$	۲,۴۱
	$a_L (l/mg)$	۱,۶			
	$R_L (g/l)$	(۰,۰۱۶-۰,۱۰۷)			
	$C_{cap}$	۱۰,۷۸			
فروندلیچ	$K_F (mg/g)$	۶,۴۴۶	۰,۹۹	۰,۰۱۴	۰,۸۸۸
	$n$	۳,۴۵۲			



قابل ملاحظه گرافن در افزایش فعالیت کاتالیزور نوری  $TiO_2$  است. به طوری که تمامی نمونه‌های ساخته شده تحت تابش نور خورشید، عملکرد کاتالیزور نوری قابل قبولی را از خود نشان داده‌اند و نمونه TG-9 در مقایسه با سایر نمونه‌ها بهترین عملکرد را داشته و پس از گذشت ۶۰ دقیقه ۹۴٫۴ درصد متیلن آبی را تجزیه کرده است. برآزش داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های ایزوترم جذب سطحی غیرخطی نشان می‌دهد که این داده‌ها با مدل ایزوترم فروندلیچ بیشترین تطابق را دارند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، کامپوزیت‌های دی اکسید تیتانیم-اکسید گرافن با نسبت‌های وزنی مختلف پیش‌ماده‌های اکسید گرافن و تترا بوتوکساید تیتانیم با موفقیت به روش سل‌ژل سنتز شدند. نتایج حاصل نشان می‌دهد که اضافه کردن گرافن تغییری را در ساختار  $TiO_2$  ایجاد نکرده و دی اکسید تیتانیم ساختار آناز خود را حفظ می‌نماید. اما گرافن تاثیر قابل ملاحظه‌ای را بر اندازه بلورک کاتالیزور نوری ایجاد می‌نماید. به طوری که با افزودن ۱۱٪ گرافن، میزان اندازه بلورک حدود ۸۰٪ افزایش می‌یابد. همچنین نتایج حاصل نشان‌دهنده تاثیر

#### ۵- مراجع

1. Y. You, SH. Zhang, L. Wan, D. Xu, Preparation of continuous  $TiO_2$  fibers by sol-gel method and its photocatalytic degradation on formaldehyde. *Appl. Surf. Sci.* 258(2012), 3469-3474.
2. J. Yu, M. Zhou, B. Cheng, X. Zhao, Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ N, S-codoped  $TiO_2$  powders. *J. Mol. Catal. A.* 246(2006), 176-184.
3. J. Wu, C. Chen, A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method. *J. Photochem. Photobiol. A.* 163(2004), 509-515.
4. J. Zhu, D. Yang, J. Geng, D. Chen, Z. Jiang, Synthesis and characterization of bamboo-like  $CdS/TiO_2$  nanotubes composites with enhanced visible-light photocatalytic activity. *J. Nanopart. Res.* 10(2008), 729-736.
5. A. K. Geim, Graphene: status and prospects. *Sci.* 324(2009), 1530-1534.
6. R. Heyrovská, Atomic structures of graphene, benzene and methane with bond lengths as sums of the single, double and resonance bond radii of carbon. *arXiv preprint arXiv:0804.4086.* (2008).
7. X. Zhang, Y. Sun, X. Cui, Z. Jiang, A green and facile synthesis of  $TiO_2$ /graphene nanocomposites and their photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy.* 37(2012), 811-815.
8. W. Yao, Y. Li, D. Yan, M. Ma, Z. He, S. Chai, X. Su, F. Chen, Q. Fu, Fabrication and photocatalysis of  $TiO_2$ -graphene sandwich nanosheets with smooth surface and controlled thickness. *Chem. Eng. J.* 229(2013), 569-576.
9. Sh. Min, J. Shen, H. Ma, Z. Li, X. Lu, N. Li, M. Ye, Preparation of graphene- $TiO_2$  composite by hydrothermal method from peroxotitanium acid and its photocatalytic properties. *Colloid. Surf. A.* (2012), 30-37.
10. A. A. Aziz, Y. H. Yao, L. G. Puma, C. Fischer, Sh. Ibrahim, Highly efficient magnetically separable  $TiO_2$ -graphene oxide supported  $SrFe_{12}O_{19}$  for direct sunlight-driven photoactivity. *Chem. Eng. J.* (2014), 264-274.
11. J. J. Shim, Ionic liquid mediated synthesis of graphene- $TiO_2$  hybrid and its photocatalytic activity. *Mater. Sci. Eng.* (2014), 38-45.
12. B. Li, X. Wang, M. Yan, L. Li, Preparation and characterization of nano- $TiO_2$  powder. *Eng. Mater.* 224-226 (2002), 577-580.
13. W. Yao, Y. Li, D. Yan, M. Ma, Zh. He, S. Chai, X. Su, F. Chen, Q. Fu, Fabrication and photocatalysis of  $TiO_2$ -graphene sandwich nanosheets with smooth surface and controlled thickness. *Chem. Eng. J.* 229 (2013), 569-576.
14. W. Low, V. Boonamnuayvitaya, A study of photocatalytic graphene- $TiO_2$  synthesis via peroxo titanic acid refluxed sol. *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 2809-2816.
15. H. Zhao, F. Su, X. Fan, H. Yu, D. Wu, X. Quan, Graphene- $TiO_2$  Composite photocatalyst with enhanced photocatalytic performance. *J. Catalysis.* 33(2012), 777-782.
16. Y. Min, K. Zhang, W. Zhao, F. Zheng, Y. Chen, Y. Zhang, Enhanced chemical interaction between  $TiO_2$  and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue. *Chem. Eng. J.* 193 (2012), 203-210.
17. W. Wang, J. Yu, Q. Xiang, B. Cheng, Enhanced photocatalytic activity of hierarchical macro/mesoporous  $TiO_2$ -graphene composites for photodegradation of acetone in air. *Appl. Catal. B.* 119 (2012), 109-116.
18. S. Ghasemi, A. Esfandiari, S. Rahman Setayesh, A. Habibi-Yangjeh, A. Irajizad, M. R. Gholami, Synthesis and characterization of  $TiO_2$ -graphene nanocomposites modified with noble metals as a photocatalyst for degradation of pollutants. *Appl. Catal. A.* 462-463 (2013), 82-90.
19. H. Sun, Sh. Liu, Sh. Wang, A comparative study of reduced graphene oxide modified  $TiO_2$ , ZnO and  $Ta_2O_5$  in visible light photocatalytic/photochemical oxidation of methylene blue. *Appl. Catal. B.* 146 (2014), 162-168.
20. B. Ismail, S. T. Hussain, S. Akram, Adsorption of methylene blue onto spinel magnesium aluminate nanoparticles: Adsorption isotherms, kinetic and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.* 219 (2013), 395-402.
21. A. Salem, R. Akbari Sene, Removal of lead from solution by combination of natural zeolite-kaolin-bentonite as a new low-cost adsorbent. *Chem. Eng. J.* 174 (2011), 619-628.
22. I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Part I. Solids. J. Am. Chem. Soc.* 38(1916), 2221-2295.
23. H. M. F. Freundlich, Über die adsorption in lösungen. *Z. Phys. Chem.* 57 (1906), 385-470.
24. M. A. Behnajady, S. Bimeghdar, Synthesis of mesoporous NiO nanoparticles and their application in the adsorption of Cr (VI). *Chem. Eng. J.* 239(2014), 105-113.