

بررسی تأثیر استفاده هم‌زمان از نانولوله کربنی و اکسید گرافن در بهبود فعالیت کاتالیزوری نوری TiO_2

سعیده زمانی^۱، شیوا سالم^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹-۵۷۱۵۵

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹-۵۷۱۵۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۱۲/۲۰

چکیده

استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم در فرآیندهای تصفیه نیازمند به کارگیری روش‌هایی همچون استفاده از مواد کربنی و ساخت کامپوزیت جهت بهبود عملکرد این ماده است. در پژوهش حاضر از نانولوله کربنی (CNT)، اکسید گرافن (GO) و اکسید گرافن کاهش یافته (RGO) به منظور بهبود عملکرد TiO_2 در حذف متیلن‌آبی تحت تابش نور مرئی، استفاده شده و تأثیر استفاده هم‌زمان از ورقه‌های گرافنی و CNT در افزایش فعالیت TiO_2 مطالعه شده است. ساختار و عملکرد نانوکامپوزیت سنتز شده توسط طیف‌سنج زیرقرمز، پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنج فرابنفش- مرئی مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که با استفاده از روش سل-ژل امکان سنتز ترکیب سه‌تایی TiO_2 -GO-CNT وجود داشته و استفاده هم‌زمان از ورقه‌های گرافنی و CNT در ساخت کامپوزیت، عملکرد مناسبی برای رنگ‌زدایی به همراه داشته است به طوری که پس از ۹۰ دقیقه، حذف ۹۴٪ از متیلن‌آبی گزارش شده است. افزایش سطح، انتقال سریع الکترون‌ها و پراکندگی یکنواخت مواد کربنی می‌تواند از جمله دلایل بهبود عملکرد کاتالیزور نوری کامپوزیت TiO_2 -GO-CNT باشد.

واژه‌های کلیدی: دی‌اکسید تیتانیوم، نانولوله کربنی، اکسید گرافن، نانوکامپوزیت، متیلن‌آبی، نور مرئی.

Simultaneous Application of Graphene Oxide and CNT for Photocatalytic Activity Improvement of TiO_2

S. Zamani, Sh. Salem*

Faculty of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, P. O. Box: 57155-419, Urmia, Iran.

Received: 25-01-2019

Accepted: 28-04-2019

Available online: 10-03-2020

Abstract

Synthesis of TiO_2 -based composite by using carbonous materials can solve some restrictions related to the application of titanium dioxide in industrial scale. In this study carbon nanotubes (CNTs), graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO) are used to improve the photocatalytic activity of TiO_2 for the degradation of methylene blue under visible light irradiation and the effect of simultaneous usage of graphene sheets and CNTs are evaluated through the enhancement of TiO_2 degradation activity. The photocatalytic activity and characterization of as-prepared samples were evaluated by Fourier transform-infrared spectroscopy, X-ray diffraction, Field emission scanning electron microscopy and UV-Vis Spectrophotometer. Results indicate the successful preparation of TiO_2 -CNT-GO nanocomposite by sol-gel method. Moreover the simultaneous using of graphene sheets and CNT can prove the composite decoloration activity. The maximum photocatalytic degradation of MB (94%) is achieved within 90 min. The enhanced photocatalytic activity of TiO_2 -CNT-GO nanocomposite can be ascribed to the high surface area, severe electron transmission and monotone distribution of carbon based nanoparticles. *J. Color Sci. Tech.* 13(2020), 317-330©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Titanium dioxide, Carbon nanotube, Graphene oxide, Nanocomposite, Methylene blue, Visible light.

۱- مقدمه

در عصر حاضر آلودگی آب یکی از مهم‌ترین نگرانی‌های بشر در سراسر جهان است. عواملی چون کشاورزی، صنعت و فعالیت انسان‌ها باعث وارد شدن آلاینده‌هایی نظیر فلزات سنگین، مواد رنگزا، مواد فعال سطح، آفت‌کش‌ها و کودها به آب شده است [۱]. اگرچه غلظت بعضی از این آلاینده‌ها در آب کم است اما به دلیل اثرات مخرب و زیان‌بار حتی در غلظت‌های کم نیز نیاز به حذف و جداسازی این آلاینده‌ها امری ضروری است. یکی از مهم‌ترین انواع آلاینده‌ها در محیط‌زیست مواد رنگزا هستند. تاکنون بیش از صد هزار نوع ماده رنگزا در جهان شناخته شده و پساب صنایع مختلفی از جمله داروسازی، نساجی، آرایشی و بهداشتی، صنایع غذایی و رنگرزی حاوی مقادیر زیادی از این ترکیبات هستند که حذف آنها توجه محققان زیادی را به خود جلب کرده است [۲]. ماده رنگزای متیلن آبی (MB) یکی از ترکیبات رایج برای استفاده در صنعت پشم، ابریشم و پنبه است. این ماده در صورت تماس با چشم ممکن است باعث سوختگی چشم و استنشاق و مصرف آن موجب تنگی نفس، تهوع و سرگیجه شود، بنابراین تصفیه پساب حاوی چنین ماده رنگزایی به دلیل دارا بودن مضرات آن ضروری به شمار می‌آید [۳]. روش‌های مختلفی برای حذف این ماده رنگزا از آب به کار گرفته شده که از جمله آن‌ها می‌توان به فرآیند اکسایش پیشرفته، فیلتراسیون، جذب سطحی و اسمز معکوس اشاره کرد [۴]. در میان روش‌های ذکر شده فرآیندهای اکسایش پیشرفته (AOPs) به دلیل داشتن مزایایی از جمله هزینه پایین، امکان تخریب در دما و فشار محیط و تخریب کامل آلاینده‌ها مورد توجه قرار گرفته است. هدف این فرآیندها تبدیل مواد آلاینده به دی‌اکسید کربن، آب، مواد معدنی و یا محصولات بی‌ضرر است، این فرآیندها سیستم‌های بر پایه ازن، تابش فرابنفش، امواج فراصوت و به کارگیری کاتالیزورهای نوری را شامل می‌شوند [۵]. ویژگی مشترک فرآیندهای اکسایش پیشرفته، قابلیت استفاده از فعالیت بالای گونه‌هایی نظیر رادیکال هیدروکسیل در فرآیند اکسایش برای کاهش آلاینده‌ها است [۶]. در این میان، فرآیندهای فوتوکاتالیستی در زمینه‌های گوناگونی کاربرد دارند، از جمله کاربردهای این مواد می‌توان به تصفیه هوا، تصفیه آب، تولید سطوح خودتمیز شونده و سطوح ابر آب‌دوست اشاره کرد [۷-۹]. فوتوکاتالیست‌ها اغلب اکسیدهای نیمه‌رسانایی هستند و با جذب نور جفت الکترون - حفره‌هایی در آنها ایجاد می‌شود. این الکترون - حفره‌ها می‌توانند با مولکول‌های موجود در سطح واکنش (آب و اکسیژن) واکنش دهند و رادیکال‌های فعال تولید کنند که این رادیکال‌ها با مواد آلی واکنش داده و آنها را به موادی چون CO₂

H₂O تبدیل می‌کنند [۱۰، ۱۱]. از میان انواع کاتالیزورهای نوری، کاتالیزور نوری TiO₂ به دلیل داشتن مزایایی از جمله در دسترس بودن، قیمت پایین و پایداری شیمیایی بالا حائز اهمیت است اما این کاتالیزور نوری نیز دارای معایبی از جمله گاف انرژی زیاد و نرخ بازترکیب الکترون-حفره بالایی است [۱۲-۱۴]. برای بهبود عملکرد فعالیت کاتالیزوری نوری TiO₂ از روش‌هایی مانند دوپه کردن کاتیون، آلیاژهای نیمه‌هادی، دوپه کردن آنیون و کامپوزیت‌های نیمه‌هادی استفاده شده است. از جمله موادی که برای بهبود فعالیت TiO₂ به کار می‌روند می‌توان به ترکیبات کربنی مانند نانولوله کربنی (CNT) و گرافن اشاره کرد [۱۵]. گرافن یک ترکیب بر پایه کربن بوده و ماده‌ای با استحکام بسیار بالا است که با توجه به خواص منحصر به فرد آن از جمله سطح ویژه‌ی زیاد، هدایت حرارتی و الکتریکی بالا و حامل بار بودن و همچنین کاهش گاف انرژی TiO₂ می‌تواند امکان استفاده هرچه بیشتر از این کاتالیزورهای نوری را فراهم آورد [۱۶]. اکسید گرافن (GO) و اکسید گرافن کاهش‌یافته (RGO) نقش بسیار مؤثری برای بهبود فعالیت کاتالیزور نوری TiO₂ ایفا می‌کنند. [۱۷]. برای سنتز نانوکامپوزیت TiO₂-GO از روش‌های مختلفی همچون هیدروترمال [۱۸]، سل-ژل [۱۹] و سولوترمال^۸ استفاده شده است. نانوکامپوزیت TiO₂-GO برای تخریب آلاینده‌هایی نظیر ماده رنگزای متیلن آبی [۲۰]، متیل نارنجی و رودامین بی^۹ [۲۱] کاربرد دارد. رضایی و همکارانش با استفاده از روش سل - ژل نانوکامپوزیت TiO₂-GO را سنتز کرده‌اند، در این پژوهش نانوکامپوزیت دارای ۹ درصد وزنی گرافن عملکرد بالایی برای حذف ماده رنگزای متیلن آبی از خود نشان داده است [۲۲].

نانولوله‌های کربنی یکی دیگر از ترکیبات کربن و دارای ساختار استوانه‌ای شکل با قطر حدود چند نانومتر و دارای طولی تا حدود صدها میکرومتر است و مساحت سطح بالایی برای بهبود فعالیت کاتالیزور نوری TiO₂ ایفا می‌کند. همچنین نانولوله کربنی به‌عنوان مسیریابی برای انتقال بار عمل کرده و مانع از نرخ بازترکیب الکترون - حفره می‌شوند [۲۳]. برای سنتز نانوکامپوزیت TiO₂-MWCNT اغلب از روش‌هایی چون سل-ژل [۲۴] و هیدروترمال [۲۵] استفاده شده است. والمیکی^{۱۰} و همکارانش با استفاده از روش سل-ژل نانوکامپوزیت TiO₂-MWCNT را سنتز کرده‌اند. در این پژوهش فعالیت نانوکامپوزیت به‌وسیله حذف ماده رنگزای متیلن

- 3- Carbon nanotube
- 4- Graphene oxide
- 5- Reduced graphene oxide
- 6- Hydrothermal
- 7- Sol-gel
- 8- Solvothermal
- 9- Rohdamine B
- 10- Valmiki et al

- 1- Methylene Blue
- 2- Advanced Oxidation Processes

متیلن آبی ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) از شرکت سیگما آلدریج^۵ تهیه شدند.

۲-۲- روش کار

به منظور بررسی تأثیر استفاده هم‌زمان از نانولوله کربنی و اکسید گرافن بر عملکرد دی اکسید تیتانیوم نانوکامپوزیت سه‌گانه دی‌اکسید تیتانیوم/اکسید گرافن/نانولوله کربنی استفاده شد. این نانوکامپوزیت با استفاده از پیش‌ماده‌های متشکل از ۵٪ نانولوله کربنی، ۵٪ اکسید گرافن و ۹۰٪ تترا بوتکساید تیتانیوم (TBOT) سنتز شده و تأثیر استفاده از GO و RGO در سنتز ترکیب سه‌تایی مذکور مورد بررسی قرار گرفته است. بدین صورت که نانو کامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/اکسید گرافن کاهش یافته/نانولوله کربنی نیز با ترکیب درصد ۵٪ نانولوله کربنی، ۵٪ اکسید گرافن کاهش یافته و ۹۰٪ TBOT سنتز شد. نانوکامپوزیت‌های TiO_2 -GO-CNT و TiO_2 -RGO-CNT به ترتیب به صورت $T_{90}G_5C_5$ و $T_{90}RG_5C_5$ نام‌گذاری شدند. در ادامه نحوه سنتز و مراحل انجام آزمایش با جزئیات بیشتر ارائه می‌شود.

۲-۲-۱- عامل دار کردن نانولوله کربنی

به منظور عامل‌دار کردن نانولوله کربنی، ابتدا این ماده به محلول اسیدی یک مولار $H_2SO_4:HNO_3$ (3:1) افزوده شد. سپس محلول حاصل به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. در مرحله بعد محلول به یک بالن منتقل و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای $173^\circ C$ تقطیر برگشتی شد. محلول به دست آمده پس از سرد شدن در دمای محیط به منظور همگن‌سازی دوباره به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. مخلوط حاصل به مدت ده دقیقه با دور 3000 rpm داخل دستگاه سانتریفیوژ قرار گرفت و چندین بار با آب دیونیزه شستشو داده شد تا زمانی که pH مخلوط به ۷ رسید. مخلوط در دمای $70^\circ C$ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت داخل آون خشک و در نهایت نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده داخل یک دسیکاتور نگهداری شد.

۲-۲-۲- تهیه اکسید گرافن کاهش یافته (RGO)

به منظور تهیه اکسید گرافن کاهش یافته از روش گزارش شده در تحقیق قبلی استفاده شد [۱۷]. به این طریق که ابتدا آب شاتوت را در یک بشر با اکسید گرافن مخلوط کرده و سپس مخلوط حاضر به مدت ۶ ساعت بر روی یک هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. در مرحله بعد به منظور همگن‌سازی مخلوط حاصل به مدت ۵ min داخل حمام فراصوت قرار داده شد. سپس سوسپانسیون حاصل داخل سانتریفیوژ با دور 3000 rpm قرار گرفت و به صورت متوالی با آب دیونیزه شستشو داده شد تا زمانی که محلولی بی‌رنگ حاصل شود. در نهایت محصول

نارنجی تحت تابش نور فرابنفش خورشید و غیرفعال کردن باکتری باسیلوس سوبتیلیس تحت تابش نور مرئی بررسی شده است [۲۶]. احمدی و همکارانش در پژوهشی به حذف تتراسایکلین با استفاده از نانو کامپوزیت TiO_2 -MWCNT تحت تابش نور UVC پرداخته‌اند. همچنین تأثیر عواملی همچون pH، غلظت اولیه آلاینده، مدت زمان تابش، مقدار کاتالیزور و نسبت MWCNT به TiO_2 مصرفی را نیز مورد مطالعه قرار داده‌اند. [۲۷]. در زمینه حذف آلاینده‌ها هانگ^۱ و همکارانش از نانولوله کربنی و اکسید گرافن کاهش یافته برای بهبود فعالیت کاتالیزور نوری دی‌اکسید تیتانیوم استفاده کرده و سپس عملکرد کاتالیزور نوری نانوکامپوزیت‌های سنتز شده را تحت تابش نور UV مورد مطالعه قرار داده‌اند. در این پژوهش نانوکامپوزیت سه‌تایی TiO_2 -CNTs-RGO به روش سولوترمال سنتز و برای حذف ماده رنگزای رودامین بی مورد استفاده قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که در پژوهش مذکور در مدت زمان ۶۰ دقیقه تحت تابش نور UV استفاده از نانوکامپوزیت دارای ۳٪ اکسید گرافن کاهش و ۳٪ نانولوله کربنی منجر به تخریب کامل آلاینده رودامین بی شده است [۲۸].

با توجه به این که امکان کاهش میزان آگلومراسیون ورقه‌های گرافن در حضور نانولوله‌های کربنی وجود دارد با استفاده هم‌زمان از ورقه‌های گرافنی و CNT در ساخت کاتالیزور نوری، امکان بهبود بیشتر فعالیت کاتالیزوری نوری TiO_2 فراهم می‌شود [۲۹]. لذا در پژوهش حاضر برای اولین بار نانو کامپوزیت سه‌تایی دی‌اکسید تیتانیوم - نانولوله کربنی و اکسید گرافن با استفاده از روش سل-ژل سنتز شده و برای حذف متیلن آبی مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین تأثیر استفاده از اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته در افزایش فعالیت TiO_2 تحت تابش نور مرئی مورد مقایسه قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

تترا بوتکساید تیتانیوم^۲ $(Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4)$ با خلوص ۹۷ درصد از شرکت مرک^۳، پودر اکسید گرافن با خلوص ۹۹ درصد و نانولوله کربنی (CNT) با خلوص بیش از ۹۵ درصد از شرکت یواس نانو^۴ خریداری شدند. سایر مواد بکار رفته شامل اتانول (C_2H_5OH) از شرکت نصر، اسید نیتریک (HNO_3)، محلول آمونیاک (NH_3)، اسید هیدروکلریک (HCl)، اسید سولفوریک (H_2SO_4) و ماده رنگزای

- 1- Huang
- 2 Titanium (IV) butoxide
- 3 Merck
- 4 Us nanomaterials

نانومتر در زمان‌های مختلف محاسبه شد. محاسبه میزان تخریب کاتالیزور نوری با استفاده از رابطه ۱ در زمان‌های مختلف انجام گرفت.

$$\eta\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

در رابطه ۱، A_0 و C_0 میزان جذب و غلظت در طول موج بیشینه در زمان اولیه، A_t و C_t میزان جذب و غلظت در مدت زمان t است.

۲-۲-۶- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

برای بررسی ساختار و ریخت‌شناسی نمونه‌ها از روش‌های FT-SEM، IR و XRD استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) روشی برای بررسی ساختار مواد و مورفولوژی نانوذرات شامل شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات با روبش سطح توسط پرتو الکترونی است که به وسیله دستگاه Fei Nanosem 450 مورد ارزیابی قرار گرفت. طیف‌سنج زیرقرمز (FTIR) برای تشخیص وجود گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در نمونه‌های سنتز شده به کار گرفته شد که طیف‌های تهیه‌شده با استفاده از دستگاه مدل Avatar انجام گرفت. میزان جذب و تغییرات غلظت آلاینده در زمان‌های مختلف با استفاده از دستگاه طیف‌سنج فرابنفش-مرئی^۳ مدل Photonix Ar2015 در فواصل زمانی مشخص، ثبت و از پیک جذب MB برای محاسبه غلظت استفاده شد. تعیین فازهای بلوری و اندازه بلورها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips-PW1730 انجام گرفت. هر ساختار بلوری الگوی XRD منحصر به فردی دارد که برای مشخص نمودن هویت آن به کار می‌رود. در الگوی XRD اندازه بلورها در ساختار نانوکامپوزیت با استفاده از رابطه ۲، رابطه دباي - شرا^۵ محاسبه شد.

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

در رابطه ۲، k عامل شکل و برابر با ۰٫۹، λ طول موج پرتو ایکس مربوط به دستگاه و برابر با ۰٫۱۵۴nm، θ مکان پیک روی محور افقی الگوی پراش، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع شدت بیشینه و D اندازه بلور و واحد آن برابر با واحد λ نانومتر است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- طیف جذب فرابنفش-مرئی

میزان تخریب آلاینده رنگی متیلن آبی در زمان‌های مختلف توسط

داخل آون با دمای 65°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

۲-۲-۳- سنتز نانوذرات TiO_2

به‌منظور سنتز نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم، بشر حاوی مقداری اتانل بر روی هم‌وزن مغناطیسی قرار داده شد. پس از آن پیش ماده TBOT به‌آرامی به حلال (اتانل) اضافه شد تا محلول شیری‌رنگ به‌دست آمد. pH محلول اندازه‌گیری و با استفاده از آمونیاک و محلول اسید هیدروکلریک pH بر روی ۷ تنظیم شد. سپس محلول در دمای 37°C درجه و به مدت ۳ ساعت بر روی هم‌وزن مغناطیسی قرار داده شد. محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای 90°C درجه در آون خشک و سپس آسیاب شد. نهایتاً محصول به‌دست‌آمده به‌منظور کلسیناسیون، به مدت ۲ ساعت در دمای 400°C درجه سانتی‌گراد در کوره قرار داده شد.

۲-۲-۴- سنتز نانو کامپوزیت TiO_2 -GO-MWCNT

به‌منظور سنتز نانوکامپوزیت $\text{T}_{90}\text{G}_{5}\text{C}_{5}$ ، نانولوله کربنی و اکسید گرافن به یک بشر حاوی اتانل افزوده شد سپس بشر بر روی یک هم‌وزن مغناطیسی قرار گرفت و در طی این فرآیند محلول، تترابوتکساید تیتانیوم به‌صورت قطره قطره به مخلوط افزوده شد. در مرحله بعد، pH سوسپانسیون اندازه‌گیری و با استفاده از آمونیاک و محلول اسید هیدروکلریک pH بر روی ۷ تنظیم شد. سپس محلول در دمای 37°C درجه و به مدت ۳ ساعت بر روی هم‌وزن مغناطیسی قرار داده شد. محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای 90°C درجه سانتی‌گراد در آون خشک و سپس آسیاب شد. نهایتاً محصول به‌دست‌آمده به‌منظور کلسیناسیون، به مدت ۲ ساعت در دمای 400°C در کوره قرار داده شد. روش بالا برای سنتز نانو کامپوزیت $\text{T}_{90}\text{R}_{10}\text{G}_{5}\text{C}_{5}$ نیز مورد استفاده قرار گرفت با این تفاوت که به‌جای GO از RGO استفاده شد.

۲-۲-۵- ارزیابی فعالیت کاتالیزور نوری

برای بررسی فعالیت کاتالیزور نوری نمونه‌های سنتز شده برای حذف آلاینده رنگی MB آزمایش تجزیه کاتالیزور نوری نمونه‌ها در حضور لامپ هالوژنی 500W به‌عنوان منبع نور انجام گرفت. بدین‌صورت که نانوکامپوزیت‌ها به مقدار ۱۲ میلی‌گرم در ۲۵ میلی‌لیتر محلول متیلن آبی با غلظت ۳ ppm پراکنده شده و سپس سوسپانسیون حاصل برای برقراری تعادل جذب و دفع به مدت ۲۰ دقیقه در یک محیط تاریک هم‌زده شد. سپس به‌منظور بررسی عملکرد کاتالیزور نوری، نانوکامپوزیت $\text{T}_{90}\text{G}_{5}\text{C}_{5}$ و $\text{T}_{90}\text{R}_{10}\text{G}_{5}\text{C}_{5}$ و نانوذرات TiO_2 طی مدت‌زمان‌های مختلف در معرض تابش نور لامپ با طول‌موج 400nm تا 800nm نانومتر قرار گرفت. پس از هر دوره تابش نور، سوسپانسیون حاصل به مدت ۵ دقیقه با سرعت 3000 دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد. تغییرات غلظت MB با استفاده از پیک جذب در طول موج 657nm

- 1- Field Emission Scanning Electron Microscope
- 2- Fourier Transform Infrared Spectroscopy
- 3- Uv-vis Array Spectrophotometer
- 4- X-ray Diffraction
- 5- Debye-Scherrer

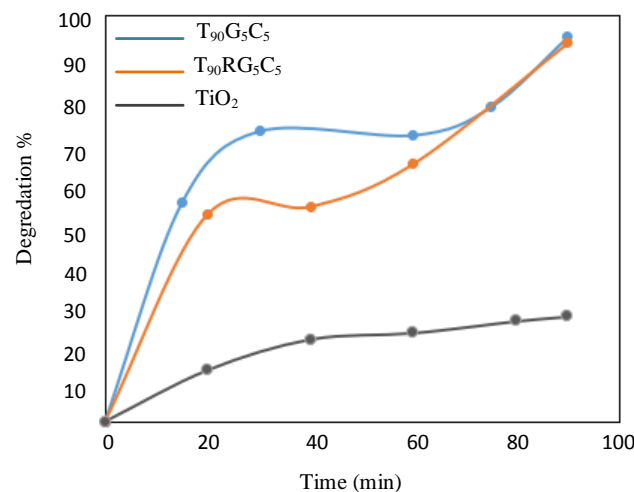
گروه‌های اپوکسی در صفحات اکسید گرافن و اتصال بهتر نانولوله کربنی و اکسید گرافن و توزیع بهتر مواد کربنی در کامپوزیت باشد. آنتوسیانین موجود در شاتوت به عنوان یک عامل کاهنده سبب کاهش GO و کاهش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی سطح GO می‌شود. کاهش گروه‌های عاملی بر روی ورقه‌های گرافنی سبب کاهش فعالیت کاتالیزور نوری می‌شود زیرا وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی صفحات اکسید گرافن باعث پیوند بهتر بین اکسید گرافن و نانولوله کربنی شده و به عنوان عاملی برای انتقال بهتر الکترون عمل کرده و منجر به کاهش نرخ بازترکیب الکترون - حفره می‌شود. همچنین وجود گروه‌های عاملی در اکسید گرافن سبب پخش یکنواخت آن در سطح نانوکامپوزیت شده و سبب افزایش فعالیت کاتالیزور نوری می‌شود.

شکل ۲ طیف جذب فرابنفش - مرئی نانوکامپوزیت $T_{90}G_5C_5$ را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. میزان جذب متیلن آبی در زمان اولیه قبل از شروع فرآیند کاتالیزور نوری ۰,۷۱ است و پیک جذب بعد از شروع فرآیند کاهش یافته که حاکی از کاهش غلظت ماده رنگی و تخریب بالای MB توسط نانو کامپوزیت است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود در زمان‌های اولیه ارتفاع پیک‌ها کاهش چشم‌گیری داشته است اما با گذشت زمان و کاهش مکان‌های فعال در سطح کاتالیزور نوری تغییر قابل ملاحظه‌ای در ارتفاع پیک‌ها مشاهده نمی‌شود.

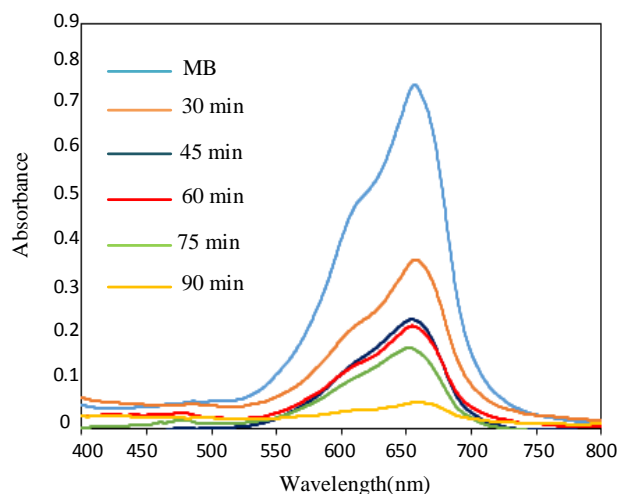
همان‌طور که ذکر شد استفاده از اکسید گرافن در مقایسه با اکسید گرافن کاهش یافته دارای عملکرد بالایی برای حذف ماده رنگزای متیلن آبی است. بنابراین در قسمت مشخصه‌یابی ویژگی‌های نمونه $T_{90}G_5C_5$ بر مبنای دی اکسید تیتانیوم بررسی شده و از بررسی مشخصات نمونه حاوی RGO صرف‌نظر شده است.

نانوکامپوزیت $T_{90}G_5C_5$ و $T_{90}RG_5C_5$ در شکل ۱ ارائه شده و میزان فعالیت کاتالیزور نوری آنها با عملکرد دی اکسید تیتانیوم مقایسه شده است. با استفاده از نانوذرات TiO_2 در مدت زمان ۹۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی، تخریب ۲۶٪ از آلاینده متیلن آبی گزارش شده چنانکه تا زمان ۴۰ دقیقه تخریب MB دارای شیب زیادی بوده و بعد از آن نرخ تخریب آلاینده رنگی تغییر چندانی نداشته است. میزان تخریب MB توسط نانوکامپوزیت‌های $T_{90}RG_5C_5$ و $T_{90}G_5C_5$ در مدت زمان ۹۰ دقیقه تابش نور لامپ در حدود ۹۴ درصد است که افزایش ۷۲ درصدی فعالیت کاتالیزور نوری این نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با TiO_2 را نشان می‌دهد. در این نانوکامپوزیت‌ها وجود نانولوله کربنی و اکسید گرافن سبب افزایش فعالیت کاتالیزور نوری TiO_2 می‌شود. افزودن نانولوله کربنی باعث کاهش گاف انرژی دی اکسید تیتانیوم شده همچنین به دلیل جذب نور و کاهش بازترکیب الکترون - حفره‌های تولید شده باعث بهبود عملکرد کاتالیزور نوری TiO_2 می‌شود. [۳۰، ۳۱]. همچنین قرار گرفتن نانو ذرات TiO_2 بر روی صفحات گرافن باعث جذب نور بیشتر و همچنین انتقال راحت‌تر الکترون برانگیخته می‌شود. تحت تابش نور الکترون‌های برانگیخته به سرعت توسط ورقه‌های گرافن انتقال یافته و باعث فعال شدن مولکول‌های اکسیژن می‌شوند که منجر به تولید رادیکال سوپراکسید ($O_2^{\cdot-}$) خواهد شد. حفره‌های ایجاد شده با H_2O یا یون OH^- جذب شده بر روی سطح کاتالیزور واکنش داده و تولید رادیکال هیدروکسیل (OH^{\cdot}) را سبب می‌شوند [۳۲، ۳۳].

با توجه به نمودار شکل ۱ عملکرد نانو کامپوزیت $T_{90}G_5C_5$ تا زمان ۷۰ min بالاتر از $T_{90}RG_5C_5$ است که نشانگر عملکرد بهتر اکسید گرافن نسبت به اکسید گرافن کاهش یافته است که می‌تواند به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیلیک، کربونیل و



شکل ۱: نرخ تخریب متیلن آبی توسط $T_{90}G_5C_5$ ، $T_{90}RG_5C_5$ و TiO_2 تحت تابش نور لامپ.

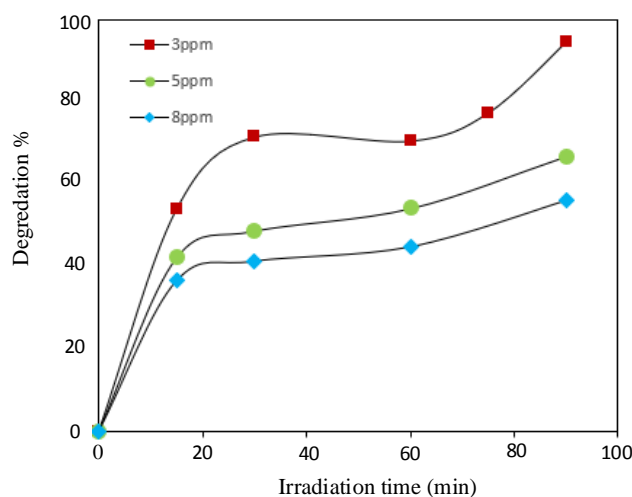


شکل ۲: طیف جذب UV-Vis نانو کامپوزیت $T_{90}G_5C_5$ تحت تابش نور لامپ طی زمان‌های مختلف.

نانوکامپوزیت در زمان‌های مختلف با غلظت اولیه مختلف در مدت زمان ۹۰ دقیقه در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که میزان حذف ماده رنگزا در مدت زمان ۹۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی با غلظت اولیه ۳ میلی‌گرم بر لیتر ۹۴٪ بوده در حالی که با افزایش غلظت اولیه آلاینده به ۵ و ۸ میلی‌گرم بر لیتر، میزان حذف ماده رنگزا در مدت زمان مشابه به ترتیب به ۶۶ و ۵۶ درصد کاهش می‌یابد که این امر می‌تواند به دلیل پرشدن مکان‌های فعال موجود در سطح توسط آلاینده رنگی باشد.

۳-۲- بررسی اثر غلظت اولیه متیلن آبی

غلظت اولیه آلاینده رنگی یکی از عوامل موثر بر میزان حذف ماده رنگزا است. بطور کلی می‌توان گفت با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا و پر شدن مکان‌های فعال موجود در سطح میزان حذف ماده رنگزا کاهش می‌یابد [۳۴]. به منظور بررسی تاثیر غلظت اولیه آلاینده بر میزان حذف، آزمایشات ارزیابی فعالیت کاتالیزور نوری در غلظت‌های مختلفی از ماده رنگزای متیلن آبی (۳، ۵ و ۸ میلی‌گرم در لیتر) برای نانوکامپوزیت $T_{90}G_5C_5$ انجام شد. میزان حذف ماده رنگزا توسط این



شکل ۳: میزان حذف ماده رنگزا با غلظت‌های اولیه مختلف توسط نانو کامپوزیت $T_{90}G_5C_5$ تحت تابش نور لامپ طی زمان‌های مختلف.

۰۰۲)، (۱۰۰) و (۱۰۱) به ترتیب در زوایای ۲θ برابر با ۲۶°، ۴۴°، ۵۳° است و با داده های کارت JCPDS No.75-1621 مطابقت دارد. همچنین الگوی XRD برای اکسید گرافن دارای یک پیک اصلی در زاویه ۲θ برابر با ۱۰،۵° است. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با اندیس‌های میلر (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴)، (۱۱۶) و (۲۲۰) به ترتیب در زوایای ۲θ برابر ۲۵،۳، ۳۷،۸، ۴۸، ۵۴، ۵۵،۱، ۶۲،۷، ۶۸،۷ و ۷۰،۲ دارای پیک‌هایی است که با ساختار بلوری فاز آناتاز و با داده‌های کارت JCPDS No.01-075-1537 مطابقت دارد. پراش پیک در نانوکامپوزیت T₉₀G₅C₅ مطابق با فاز آناتاز دی‌اکسید تیتانیوم بوده و پیک برای فاز روتایل و بروکیت دی‌اکسید تیتانیوم و همچنین اکسید گرافن و نانولوله کربنی مشاهده نشد، این بدین معناست که ساختار بلوری فاز آناتاز TiO₂ با افزودن گرافن و نانولوله کربنی تحت تاثیر قرار نگرفته است. از طرفی به دلیل کم بودن مقادیر نانولوله کربنی شدت پراش پیک برای این مواد در ساختار بلوری نانوکامپوزیت‌ها دیده نشده است. همچنین ممکن است پراش پیک مربوط به نانولوله کربنی در زوایای ۲θ برابر با ۴۴° و ۲۶° با پیک اصلی TiO₂ هم‌پوشانی داشته باشد و به علت انجام آزمون در بازه ۱۰ تا ۸۰ درجه امکان مشاهده پیک GO در نانوکامپوزیت وجود ندارد [۲۶، ۳۵].

اندازه بلورها با استفاده از رابطه دبای شرر^۱ محاسبه شد و نتایج نشان داد که اندازه ذرات TiO₂ و نانوکامپوزیت T₉₀G₅C₅ به ترتیب برابر با ۱۷،۸۱ و ۳،۷۸۹ نانومتر است. نتایج حاکی از آن است که افزودن اکسید گرافن و نانولوله کربنی باعث کاهش اندازه ذرات دی‌اکسید تیتانیوم شده و مساحت سطح زیادی برای انجام فرآیند کاتالیزور نوری فراهم می‌کند. تشکیل نانوکامپوزیت با اندازه متوسط ذرات کوچک‌تر سبب افزایش بار در سطح نانوکامپوزیت و در نتیجه افزایش فعالیت کاتالیزور نوری می‌شود. گرافن با کنترل دمای محیط مانع از رشد ذرات دی‌اکسید تیتانیوم شده به‌طوری‌که اندازه ذرات را ۷۸ درصد کاهش می‌دهد. بدین ترتیب نانوکامپوزیت T₉₀G₅C₅ با اندازه ذرات کوچک‌تر، عملکرد کاتالیزور نوری بالایی از خود نشان می‌دهد.

1- Debye scherrer

۳-۳- بررسی سینتیک واکنش تخریب متیلن آبی

برای ارزیابی سازوکار تجزیه آلاینده MB با استفاده از نانوکامپوزیت‌های سنتز شده، برای بررسی داده‌ها داشتن یک مدل سینتیکی ضروری است. در این تحقیق به‌منظور بررسی فرآیند تخریب ماده رنگزا از مدل‌های سینتیک خطی درجه اول و دوم که بیشتر برای توصیف واکنش‌های شیمیایی مورد ارزیابی قرار می‌گیرند، استفاده شده است. تطابق بین داده‌های تجربی و مدل مورد استفاده با ضریب همبستگی بررسی می‌شود. مدل خطی درجه اول و دوم به ترتیب در رابطه‌های ۳ و ۴ ارائه شده است.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -K_1 t \quad (3)$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = K_2 t \quad (4)$$

در رابطه‌های ۳ و ۴، C₀ غلظت اولیه MB برحسب (mg.l⁻¹) و K₁ ثابت سرعت واکنش مرتبه اول و برحسب (min⁻¹) و K₂ ثابت سرعت واکنش مرتبه دوم و برحسب (l.mg⁻¹.min⁻¹) است. در مدل خطی درجه اول با رسم نمودار Ln(C₀/C) نسبت به زمان یک خط راست به دست می‌آید که شیب آن خط بیانگر سرعت ظاهری مرتبه اول (k₁) است. در معادله خطی درجه دوم (1/C - 1/C₀) برحسب زمان رسم شده و با تعیین شیب خط و عرض از مبدأ سرعت واکنش (k₂) محاسبه می‌شود.

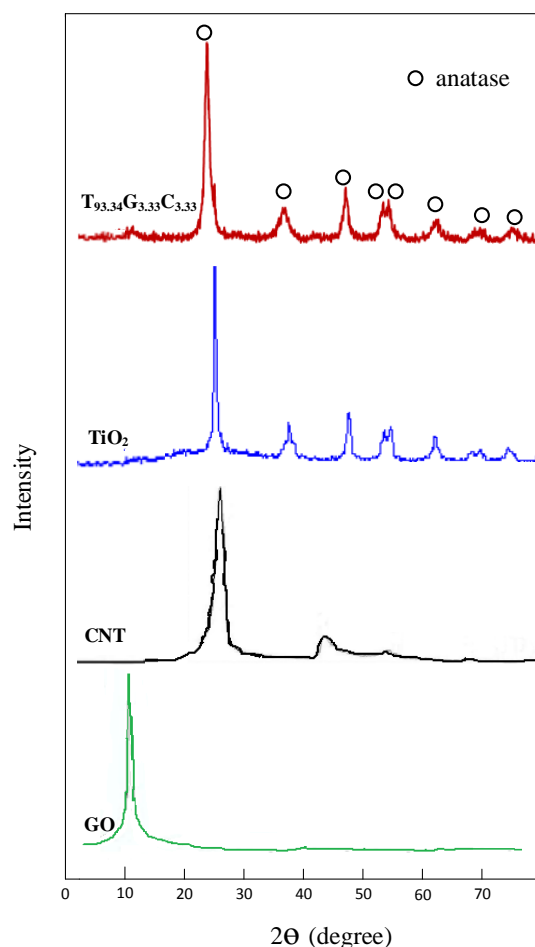
از مقایسه ضریب همبستگی روابط سینتیکی مرتبه اول و دوم درج شده در جدول ۲ می‌توان نتیجه گرفت فرآیند کاتالیزور نوری نانوکامپوزیت T₉₀G₅C₅ و T₉₀RG₅C₅ تابعی از مدل سینتیکی مرتبه اول است. مدل سینتیکی مرتبه اول بیانگر جذب و تخریب بر روی سطوح همگن بوده و واکنش بین یون‌های آلاینده را در نظر نمی‌گیرد [۲۲]. ثابت سرعت نانوکامپوزیت‌های T₉₀G₅C₅ و T₉₀RG₅C₅ بیشتر از TiO₂ بوده و حاکی از سرعت بالای انجام واکنش است.

۳-۴- تحلیل آزمون XRD

شکل ۴ الگوی XRD مربوط به اکسید گرافن، نانولوله کربنی، دی‌اکسید تیتانیوم و نانوکامپوزیت T₉₀G₅C₅ را نشان می‌دهد. نانولوله‌های کربنی چند دیواره دارای سه پیک اصلی با مختصات

جدول ۲: داده‌های سینتیکی تخریب متیلن آبی به‌وسیله T₉₀G₅C₅ و T₉₀RG₅C₅.

سینتیک مرتبه دوم		سینتیک مرتبه اول		غلظت متیلن آبی (میلی‌گرم بر لیتر)	کاتالیزور نوری
R ²	K ₂	R ²	K ₁		
۰،۶۸۷	۰،۰۴۶۱	۰،۸۶۷	۰،۰۲۶۸	۳	T ₉₀ RG ₅ C ₅
۰،۵۴	۰،۰۴۷۸	۰،۷۹	۰،۰۲۴۶	۳	T ₉₀ G ₅ C ₅

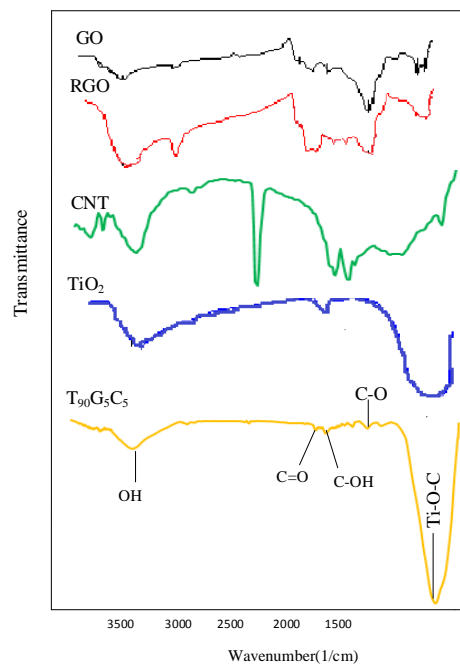


شکل ۴: الگوی XRD اکسید گرافن، نانولوله کربنی، نانوذرات TiO_2 و نانو کامپوزیت TiO_2/GO

پیک‌های جذب در اعداد موج ۱۷۲۰، ۱۶۰۰، ۱۳۸۰ و ۱۱۱۰ به ترتیب نشانگر پیوندهای $\text{C}=\text{O}$ ، $\text{C}=\text{C}$ ، $\text{C}-\text{OH}$ و $\text{C}-\text{O}$ است [۱۷]. وجود پیک قوی در محدوده ۴۰۰ تا 1000 cm^{-1} در TiO_2 خالص، مربوط به پیوند $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ است و نانو کامپوزیت TiO_2/GO سنتز شده در محدوده عدد موج $500-700\text{ cm}^{-1}$ دارای پیک جذب قوی است که نشانگر پیوند $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ است. نرخ پایین باز ترکیب الکترون-حفره با وجود نانولوله کربنی در نانو کامپوزیت می‌تواند مربوط به پیوند $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ باشد که به‌طور مؤثر در انتقال الکترون از TiO_2 به CNT به‌عنوان گیرنده الکترونی عالی شرکت می‌کند [۳۱]. همچنین حضور پیوند $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ در نانو کامپوزیت می‌تواند نشانگر تعامل شیمیایی بین سطوح هیدروکسیل TiO_2 و گروه‌های عاملی اکسید گرافن باشد [۳۷]. در نانو کامپوزیت TiO_2/GO پیک موجود در عدد موج ۳۴۱۰ مربوط به ارتعاشات گروه‌های هیدروکسیل (OH) مشاهده شده و نشان می‌دهد که آب به‌صورت فیزیکی توسط سطح نمونه‌ها جذب شده است.

۳-۵- تحلیل پیوندها با استفاده از طیف‌سنج زیرقرمز

ساختار و پیوندهای موجود در اکسید گرافن، اکسید گرافن کاهش‌یافته، نانولوله کربنی عامل‌دار شده، TiO_2 و نانو کامپوزیت TiO_2/GO سنتز شده با استفاده از طیف‌سنج FT-IR در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل وجود پیک در طول موج 3442 cm^{-1} و 3742 cm^{-1} نشانگر گروه‌های عاملی $\text{O}-\text{H}$ و پیک موجود در طول موج 1642 cm^{-1} حاکی از وجود گروه‌های عاملی کربوکسیلیک $\text{C}=\text{O}$ در نانولوله کربنی است [۳۶]. در طیف GO و RGO پیک‌های مشاهده شده در محدوده اعداد موج ۶۰۰ تا 800 cm^{-1} مربوط به پیوندهای $\text{C}-\text{H}$ و پیک‌های موجود در عدد موج ۴۰۰ تا 600 cm^{-1} نشانگر وجود پیوندهای $\text{C}-\text{C}$ و $\text{C}=\text{O}$ است. وجود پیک در اعداد موج ۱۷۰۵، ۱۵۷۹، ۱۴۰۴ و 1024 cm^{-1} نشانگر وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی اکسید گرافن است. با توجه به شکل ۴ گروه‌های عاملی برای RGO کاهش‌یافته است. در نانو کامپوزیت TiO_2/GO



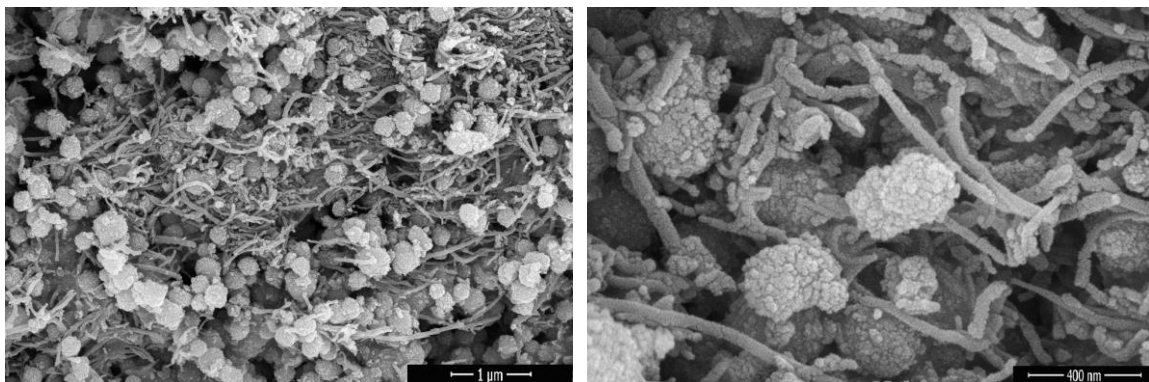
شکل ۵: الگوی FT-IR مربوط به GO, RGO, CNT, TiO_2 و $T_{90}G_5C_5$.

گرافن مانع از کلوخه شدن این ذرات شده و می‌تواند فعالیت فوتوکالیستی را افزایش دهد.

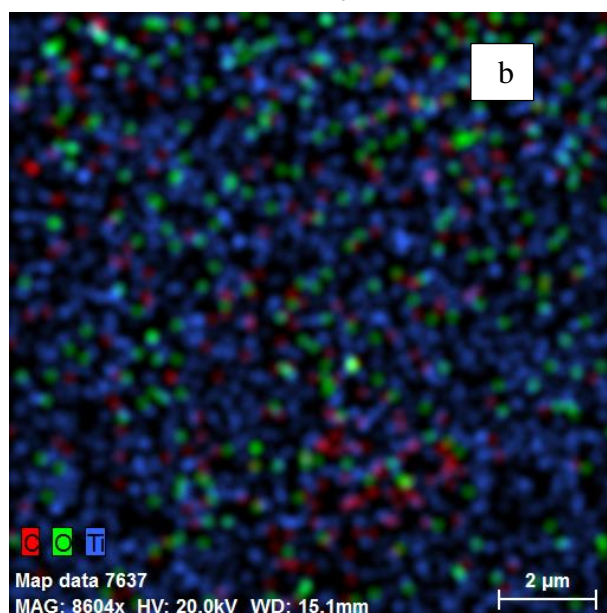
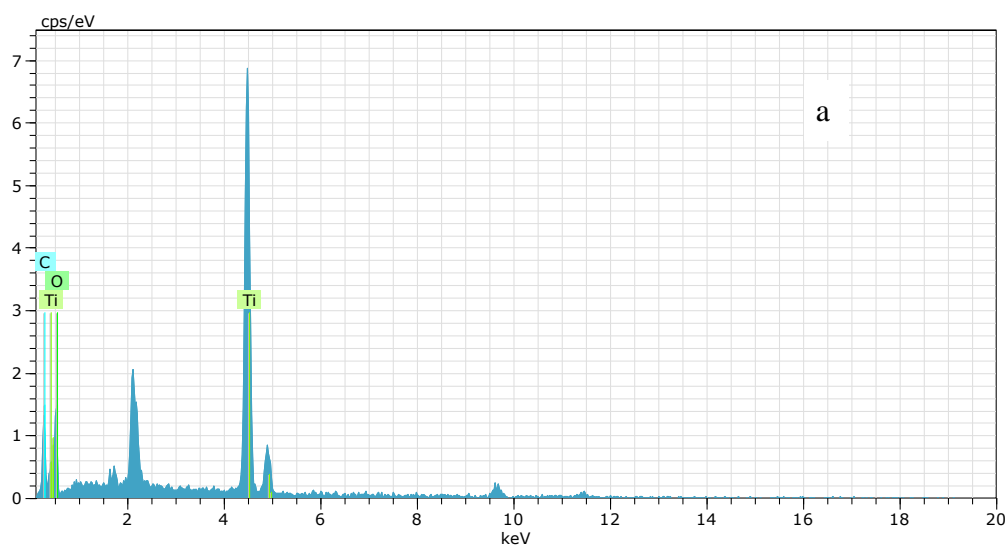
آزمون EDX برای بررسی مورفولوژی و شناسایی عناصر اصلی تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت $T_{90}G_5C_5$ به کار گرفته شده است. شکل ۷a وجود عناصر دی‌اکسید تیتانیم، کربن و اکسیژن و فراوانی هریک از آنها را در نانوکامپوزیت $T_{90}G_5C_5$ نشان می‌دهد، این نانوکامپوزیت دارای عناصر داخلی Ti، C و O به ترتیب دارای درصدهای وزنی ۳۴،۰۱، ۱۰،۹۲ و ۲۶،۷۷ است. همان‌طور که در شکل ۷a نشان داده شده فراوانی عنصر Ti بیشتر بوده و دارای پیک بلندتری است. همچنین فراوانی هریک از گونه‌ها در تصویر ۷b مشخص شده است که حاکی از بالا بودن مقدار Ti، همگن بودن ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده، پراکندگی و عدم تجمع ذرات بر سطح محصول است.

۳-۶- تحلیل تصاویر FESEM

با توجه به تصاویر FESEM مربوط به نانو کامپوزیت $T_{90}G_5C_5$ که در شکل ۶ نشان داده شده نانوذرات TiO_2 به صورت پراکنده بر روی صفحات گرافن و نانولوله کربنی قرار گرفته‌اند، همچنین قرار گرفتن MWCNTs بین صفحات اکسید گرافن، مانع از متراکم شدن این صفحات شده و سطح زیادی برای پراکنده شدن ذرات TiO_2 فراهم کرده است. تعامل بین نانولوله کربنی، گرافن و TiO_2 سبب انتقال سریع الکترون برانگیخته از TiO_2 به GO یا MWCNTs در طی فرآیند کاتالیزور نوری می‌شود. پراکندگی خوب نانو ذرات TiO_2 بر روی سطح MWCNTs به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل بر روی سطح آن است. صفحات گرافن دارای مساحت سطح زیادی بوده و پراکنده شدن نانو ذرات TiO_2 بر روی صفحات



شکل ۶: تصاویر FESEM نانو کامپوزیت $T_{90}G_5C_5$ با بزرگ‌نمایی‌های مختلف.



شکل ۷: (a) طیف EDX نانو کامپوزیت $T_{90}G_{5}C_5$ و (b) آنالیز MAP نانو کامپوزیت $T_{90}G_{5}C_5$.

۳-۷- تحلیل طیف سنجی رامان

طیف رامان برای بررسی ساختار بلوری نانوکامپوزیت $T_{90}G_{5}C_5$ در شکل ۸ ارائه شده است. سه پیک مشخص شده در ۵۱۴، ۳۹۸، و 628cm^{-1} با فاز آناتاز دی اکسید تیتانیوم مطابقت دارد [۳۲]. با توجه به شکل، پیک‌های موجود در ۱۳۵۱ و 1577cm^{-1} به ترتیب پراکندگی G-bond و D-bond را نشان می‌دهد که گروه G ناشی از ارتعاش در سطح پیوندهای کششی C-C است [۳۸]. پیک مواد کربنی با حضور پیوند D و G به ترتیب به ارتعاش‌های sp^2 و sp^3 در اتم‌های کربن نسبت داده می‌شود. وجود قله‌های موجود در ۱۳۵۱ و 1577cm^{-1} نشان دهنده وجود اکسید گرافن و نانولوله کربنی در ساختار بلوری نانوکامپوزیت $T_{90}G_{5}C_5$ است [۲۸].

۳-۸- بررسی گاف انرژی

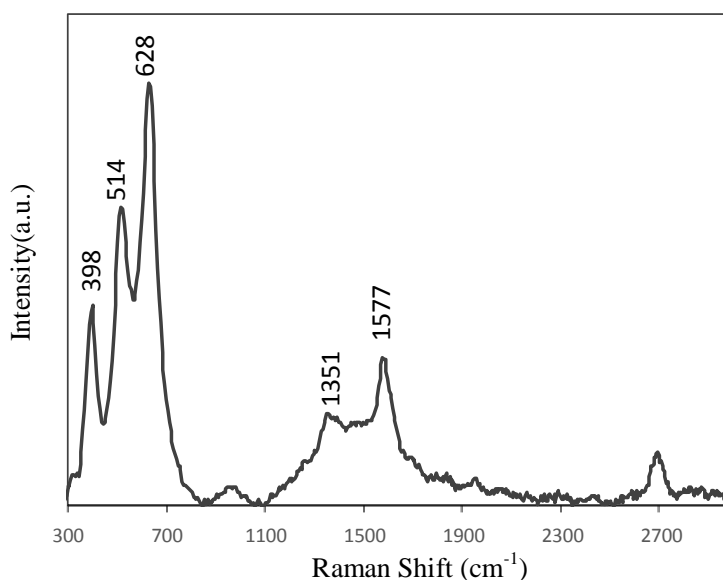
طیف جذبی نانوکامپوزیت $T_{90}G_{5}C_5$ با استفاده از آزمون DRS در محدوده طول موج ۲۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر انجام شده و نتایج در شکل ۹a نشان داده شده است. با استفاده از داده‌های جذب و استفاده از رابطه تائوک (رابطه ۵) می‌توان گاف انرژی نمونه $T_{90}G_{5}C_5$ را محاسبه نمود. در رابطه تائوک α ضریب جذب بوده و با استفاده از رابطه ۶ قابل محاسبه است.

$$\alpha h\nu = \beta (h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

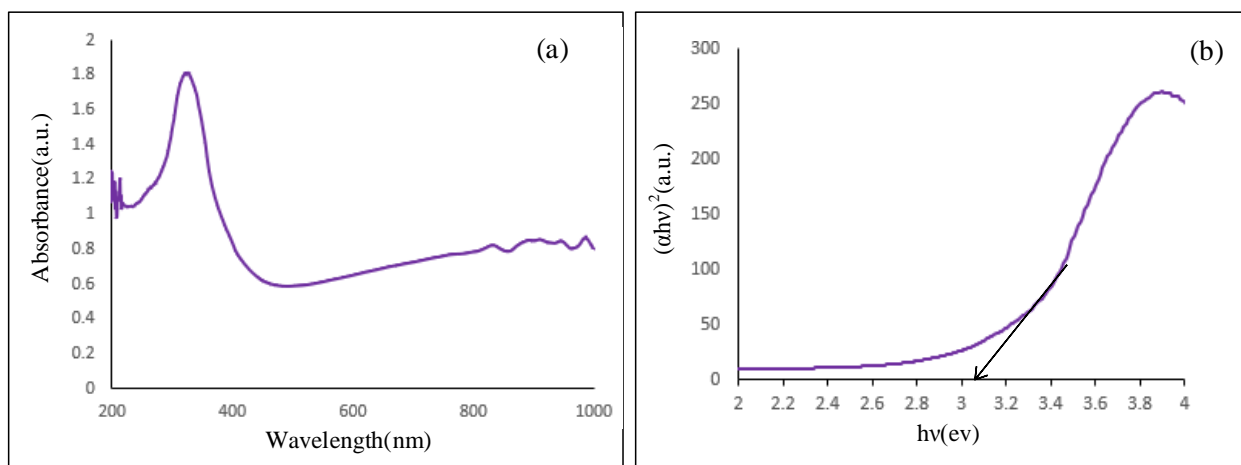
$$\alpha = 2.0303 \times 10^3 (A_p/LC) \quad (6)$$

انرژی فاز آناز دی‌اکسید تیتانیوم برابر با ۳,۲ الکترون ولت است. ساختار بلوری نانو کامپوزیت $T_{90}G_5C_5$ با فاز آناز دی‌اکسید تیتانیوم مطابقت دارد و افزودن نانولوله کربنی و گرافن اکسید تغییری در ساختار بلوری دی‌اکسید تیتانیوم ایجاد نکرده اما باعث کاهش گاف انرژی آن شده است چنانکه گاف انرژی دی‌اکسید تیتانیوم با افزودن GO و CNT از ۳,۲ به ۳,۰۸ الکترون ولت رسیده است. کاهش گاف انرژی سبب افزایش فعالیت کاتالیزور نوری نانوکامپوزیت سه‌تایی و بهبود عملکرد آن در حذف ماده رنگزای متیلن آبی شده است.

در رابطه‌های فوق β ثابت جذب، E_g گاف انرژی و $h\nu$ انرژی فوتون، L طول مسیر نوری، A مقدار جذب نمونه در طیف جذب، C غلظت مولی، ρ چگالی بوده و n شاخصی است که مقدار آن بر اساس انتقال الکترونی تعیین می‌شود و برای انتقال مستقیم، این مقدار برابر با $\frac{1}{2}$ است. مقدار گاف انرژی از رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ در محور افقی و انرژی فوتون ($h\nu$) در محور حاصل می‌شود [۳۹]. این نمودار برای نانوکامپوزیت $T_{90}G_5C_5$ در شکل ۹b ارائه شده و گاف انرژی نانوکامپوزیت $T_{90}G_5C_5$ برابر با ۳,۰۸ محاسبه شده است. گاف



شکل ۸: طیف رامان نانوکامپوزیت $T_{90}G_5C_5$.



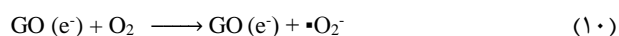
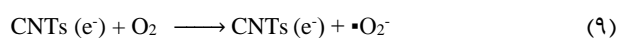
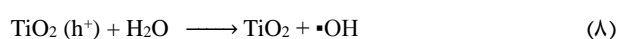
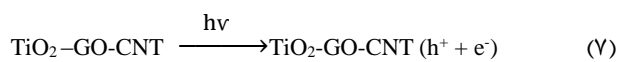
شکل ۹: (a) نمودار UV-Vis نانوکامپوزیت $T_{90}G_5C_5$ و (b) نمودار رابطه تانوک مربوط به نانوکامپوزیت $T_{90}G_5C_5$.

نانولوله کربنی، اکسید گرافن و دی‌اکسید تیتانیم با پژوهش‌های انجام گرفته در این زمینه مورد مقایسه قرار گرفته و در جدول ۳ ارائه شده است. با بررسی نتایج حاصل در زمینه استفاده از CNT برای بهبود فعالیت کاتالیزور نوری TiO₂ در تحقیقات انجام گرفته برای حذف ماده رنگزای MB می‌توان گفت که با استفاده از ۵ و ۱۰٪ نانولوله کربنی می‌توان به حذف ۶۰ و ۹۰٪ از آلاینده دست یافت. [۴۰]. البته لازم به ذکر است که عملکرد کامپوزیت‌های سنتز شده تحت تابش نور UV مورد بررسی قرار گرفته و عملکرد این نمونه‌ها تحت تابش نور مرئی بررسی نشده است [۴۱]. با مقایسه نتایج مذکور با تحقیق حاضر می‌توان نتیجه گرفت که هرچند در تحقیق حاضر امکان رسیدن به درصد تخریب مشابه در زمان طولانی‌تری فراهم می‌شود اما با توجه به استفاده از نور مرئی در انجام عملیات کاتالیزور نوری، امکان استفاده از این فرآیند در مقیاس صنعتی بیشتر فراهم می‌شود. در زمینه استفاده از ورقه‌های گرافنی برای بهبود فعالیت کاتالیزور نوری TiO₂، در مقایسه با تحقیق حاضر نیز می‌توان گفت در تحقیقات انجام شده از مقدار ورقه‌های گرافنی بیشتری استفاده شده و در مدت زمان طولانی‌تر امکان حذف MB فراهم شده است در صورتی که در پژوهش حاضر با مقدار ۱۰ درصد از ماده کربنی نتیجه مطلوبی تحت تابش نور مرئی حاصل شده است [۴۲-۴۴]. تنها تحقیق انجام شده در زمینه حذف آلاینده رنگی توسط نانوکامپوزیت سه‌تایی TiO₂-CNT-RGO، در زمینه حذف رودامین بی انجام شده است که به دلیل تفاوت در نوع ماده آلاینده، نتایج قابل مقایسه نیست ولی با استفاده از نتایج هر دو تحقیق می‌توان گفت که استفاده از این نوع کامپوزیت سه‌تایی پتانسیل بالایی را برای حذف کامل آلاینده‌های رنگی فراهم می‌نماید [۲۸].

۹-۳- سازوکار حذف ماده رنگزای MB توسط نانوکامپوزیت

سه‌تایی TiO₂-GO-CNT

واکنش‌های اصلی سازوکار احتمالی عملکرد کاتالیزور نوری نانوکامپوزیت سه‌تایی TiO₂-GO-CNT در رابطه‌های ۷-۱۰ ارائه شده است. برای حذف آلاینده، قرار گرفتن نانوکامپوزیت سه‌تایی در معرض تابش نور منجر به تشکیل الکترون - حفره می‌شود (رابطه ۷). حفره‌های ایجاد شده در نوار ظرفیت دی‌اکسید تیتانیم با مولکول‌های آب موجود در سطح وارد واکنش شده و منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شود (رابطه ۸). با توجه به خاصیت هدایتی بالای مواد کربنی، اکسید گرافن و نانولوله کربنی می‌توانند با پذیرفتن الکترون برانگیخته به عنوان مسیرهایی برای حمل الکترون عمل کرده و از این طریق منجر به کاهش نرخ بازترکیب الکترون - حفره شوند. الکترون‌های برانگیخته با اکسیژن ترکیب شده و سبب تولید رادیکال سوپر اکسید می‌شوند (رابطه‌های ۹ و ۱۰). هر دو رادیکال تولید شده با آلاینده رنگی واکنش داده و باعث تشکیل مواد بی‌ضرری همچون H₂O و CO₂ می‌شوند [۲۷، ۲۸].



۱۰-۳- مقایسه نتایج حاصل از این تحقیق با پژوهش‌های انجام

شده در سال‌های اخیر

در این قسمت نتایج تحقیق انجام شده توسط نانوکامپوزیت سه‌تایی

جدول ۳: فعالیت کاتالیزور نوری برخی از نانوکامپوزیت‌های دارای ورقه‌های گرافنی و نانولوله کربنی برای حذف انواع آلاینده‌ها.

مرجع	مقدار GO یا CNT مورد استفاده	میزان حذف (%)	زمان تابش (min)	آلاینده	روش سنتز	نانوکامپوزیت
۴۰	10% CNT	۹۰	۶۰ min تابش نور UV	MB	هیدروترمال	TiO ₂ -CNT
۴۱	5% CNT	۶۰	۶۰ min تابش نور UV	MB	سل-ژل	TiO ₂ -CNT
۴۲	5% RGO	۸۰	۱۲۰ min تابش نور مرئی	MB	سل-ژل	TiO ₂ -GO
۴۳	10% GO	۱۰۰	۱۸۰ min تابش نور UV	MB	سل-ژل	TiO ₂ -GO
۴۴	20% GO	۹۹	۱۰۰ min تابش نور مرئی	MB	هیدروترمال	TiO ₂ -GO
۲۸	3% RGO, 3% CNT	۹۹	۶۰ min تابش نور UV	رودامین بی	سولوترمال	TiO ₂ -CNT-RGO
پژوهش حاضر	5% GO, 5% CNT	۹۴	۹۰ min تابش نور مرئی	MB	سل-ژل	TiO ₂ -CNT-GO

۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر از نانولوله کربنی و اکسید گرافن به‌طور هم‌زمان برای بهبود فعالیت کاتالیزور نوری TiO_2 استفاده شده است. نانوکامپوزیت سه‌تایی TiO_2 -GO-CNT و TiO_2 -RGO-CNT با موفقیت به روش سل-ژل و با خلوص بالا سنتز شده و عملکرد آنها برای تخریب ماده رنگزای متیلن آبی مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج حاصل به صورت زیر خلاصه می‌شود:

۱- استفاده از نانولوله کربنی پراکندگی بهتر ورقه‌های گرافنی را در کامپوزیت فراهم می‌آورد. به دلیل عدم تجمع ورقه‌های گرافنی، انتقال الکترون برانگیخته شده توسط مسیرهای کربنی با سرعت بیشتری انجام شده و میزان بازترکیب الکترون-حفره کاهش می‌یابد. به طوری‌که عملکرد کاتالیزور نوری کامپوزیت سه‌تایی در مقایسه با

TiO_2 به‌طور قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند.
۲- جلوگیری از رشد اندازه ذرات آناناز در کامپوزیت سه‌تایی به دلیل حضور مواد کربنی موجب افزایش سطح کامپوزیت در مقایسه با TiO_2 می‌شود که دلیل دیگری است برای بهبود عملکرد کاتالیزور نوری کامپوزیت در حذف آلاینده متیلن آبی.
۳- استفاده از اکسید گرافن در مقایسه با اکسید گرافن کاهش یافته در ساخت کامپوزیت سه‌تایی، نتایج بهتری را به همراه داشته است. وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در اکسید گرافن سبب پیوند بهتر نانولوله کربنی و اکسید گرافن شده و پراکندگی بهتر ورقه‌های گرافنی در کامپوزیت را موجب می‌شود. به طوری که رسیدن به درصد حذف بالای ۹۰٪ از MB با استفاده از این نانوکامپوزیت در مدت زمان ۹۰ دقیقه فراهم می‌شود.

۵- مراجع

- photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C.* 1(2000), 1-21.
۱۳. ع. بقایی، ع. ا. صباغ الوانی، ح. سامعی، ر. سلیمی. بررسی تأثیر دما در تهیه دی‌اکسید تیتانیوم نانومیمه روتایل به روش هیدروترومال جهت کاربردهای فوتوکاتالیستی. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ.* ۴(۱۳۹۷)، ۲۵۱-۲۵۹.
۱۴. پ. کاظمی، ش. سالم، حذف عامل رنگزای از پساب به کمک فوتوکاتالیزور آناناز تثبیت شده بر پایه متاکائولن. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ.* ۴(۱۳۹۷)، ۲۸۱-۲۹۲.
15. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.* 32(2004), 33-177.
16. S. Salem, A. Salem, M. Rezaei, Facile decoration of TiO_2 nanoparticles on graphene for solar degradation of organic dye. *Solid State Sci.* 61(2016), 131-135.
17. M. Rezaei, S. Salem, Photocatalytic activity enhancement of anatase-graphene nanocomposite for methylene removal: degradation and kinetics. *Spectrochim. Acta Part A.* 167(2016), 41-49.
18. A. A. Aziz, Y. H. Yau, G. L. Puma, C. Fischer, S. Ibrahim, S. Pichiah, Highly efficient magnetically separable TiO_2 -graphene oxide supported $SrFe_{12}O_{19}$ for direct sunlight-driven photoactivity. *Chem. Eng. J.* 235(2014), 264-274.
19. G. Jiang, Z. Lin, C. Chen, L. Zhu, Q. Chang, N. Wang, W. Wei, H. Tang, TiO_2 nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants. *Carbon.* 49(2011), 2693-2701.
20. J. J. Shim, Ionic liquid mediated synthesis of graphene- TiO_2 hybrid and its photocatalytic activity. *Mater. Sci. Eng.* 180(2014), 38-45.
21. M. Shi, J. Shen, H. Ma, Z. Li, X. Lu, N. Li, M. J. C. Ye, S. A. Physicochemical, and E. Aspects, Preparation of graphene- TiO_2 composite by hydrothermal method from peroxotitanium acid and its photocatalytic properties. *Colloid Surf. A.* 405(2012), 30-37.
22. M. Rezaei, S. Salem, Optimal TiO_2 -Graphene Oxide Nanocomposite for Photocatalytic Activity under Sunlight Condition: Synthesis, Characterization, and Kinetics. *Int. J. Chem. Kinet.* 48(2016), 573-583.
23. R. Leary, A. Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO_2 photocatalysis. *Carbon.* 49(2011), 741-749.
1. M. N. Rashed, M. Eltaher, A. Abdou, Adsorption and photocatalysis for methyl orange and Cd removal from wastewater using TiO_2 /sewage sludge-based activated carbon nanocomposites. *R. Soc. Open sci.* 4(2017), 170834.
2. I. K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Appl. Catal. B.* 49(2004), 1-14.
3. V. K. Gupta, I. Ali, T. A. Saleh, A. Nayak, S. Agarwal, Chemical treatment technologies for waste-water recycling-an overview. *Rsc Adv.* 2(2012), 6380-6388.
4. P. Nidheesh, M. Zhou, M. A. Oturan, An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere.* 197(2018), 210-227.
5. R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today.* 53(1999), 51-59.
6. N. S. Mishra, R. Reddy, A. Kuila, A. Rani, P. Mukherjee, A. Nawaz, S. Pichiah, A review on advanced oxidation processes for effective water treatment. *Curr World Environ.* 12(2017), 470-490.
7. K. Kabra, R. Chaudhary, R. L. Sawhney, Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43(2004), 7683-7696.
۸. س. سیف‌اله زاده، م. منتظر، خودتمیزشوندگی لکه متیلن بلو و اسید بلو ۱۱۳ روی پارچه پشم/پلی‌استر عمل شده با نانو دی‌اکسید تیتانیوم زیر نورفرابنفش بدون زردی. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ.* ۲(۱۳۸۹)، ۱۲۳-۱۱۵.
۹. آ. اله‌قلیان، ع. مهری‌زاد، پ. غربانی. جذب سطحی رنگزای آبی متیلن از محلول‌های آبی بر روی نانو TiO_2 عامل‌دار شده. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ.* ۹(۱۳۹۴)، ۴۳-۳۵.
10. R. Mohamed, D. McKinney, and W. Sigmund, Enhanced nanocatalysts. *Mater. Sci. Eng: R: Reports.* 73(2012), 1-13.
11. F. Frenso, R. Porella, S. Suarez and J. Coronado, Photocatalytic materials: recent achievements and near future trends. *J. Mater. Chem. A.* 9(2014), 1-20.
12. A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, Titanium dioxide

- 772.
24. W.-C. Oh, M.-L. Chen, Synthesis and characterization of CNT/TiO₂ composites thermally derived from MWCNT and titanium (IV) n-butoxide. *Bull. Korean Chem. Soc.* 29(2008), 159-164.
 25. A. Miribangul, X. Ma, C. Zeng, H. Zou, Y. Wu, T. Fan, Z. Su, Synthesis of TiO₂/CNT composites and its photocatalytic activity toward Sudan (I) degradation. *Photochem. Photobiol.* 92(2016), 523-527.
 26. V.B. Koli, A.G. Dhodamani, S. D. Delekar, S. H. Pawar, In situ sol-gel synthesis of anatase TiO₂-MWCNTs nanocomposites and their photocatalytic applications. *J. Photochem. Photobiol. A.* 333(2017), 40-48.
 27. M. Ahmadi, H. R. Motlagh, N. Jaafarzadeh, A. Mostoufi, R. Saedi, G. Barzegar, S. Jorfi, Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO₂ nano-composite. *J. Environ. Manage.* 186(2017), 55-63.
 28. Y. Huang, D. Chen, X. Hu, Y. Qian, D. Li, Preparation of TiO₂/Carbon Nanotubes/Reduced Graphene Oxide Composites with Enhanced Photocatalytic Activity for the Degradation of Rhodamine B. *Nanomater.* 8(2018), 431.
 29. Y. Huang, D. Chen, X. Hu, Y. Qian, D. Li, Preparation of TiO₂/carbon nanotubes/reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B. *Nanomater.* 6(2017), 431.
 30. B. Gao, G. Z. Chen, G. L. Puma, Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity. *Appl. Catal. B.* 89(2009), 503-509.
 31. M. Q. Yang, N. Zhang, Y. J. Xu, Synthesis of fullerene-, carbon nanotube-, and graphene-TiO₂ nanocomposite photocatalysts for selective oxidation: a comparative study. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5(2013), 1156-1164.
 32. Y. Haldorai, A. Rengaraj, C. H. Kwak, Y. S. Huh, Y.-K. Han, Fabrication of nano TiO₂@ graphene composite: reusable photocatalyst for hydrogen production, degradation of organic and inorganic pollutants. *Synth. Met.* 198(2014), 10-18.
 33. P. Qin, G. Yi, X. Zu, H. Wang, H. Luo, M. Tan, Preparation of graphene-TiO₂ nanocomposite films and its photocatalytic performances on degradation of Rhodamine B. *Pigment Resin Technology.* 47(2018), 79-85.
 34. M. T. Yagub, T. K. Sen, Sh. Afroze, H. M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 209 (2014), 172-184.
 35. A. M. Kamil, H.T. Mohammed, A. A. Balakit, F.H. Hussein, D.W. Bahnemann, G.A. El-Hiti, Synthesis, Characterization and photocatalytic activity of carbon nanotube/titanium dioxide nanocomposites. *Arabian J. Sci. Eng.* 43(2018), 199-210.
 36. S. Dhall, G. Vaidya, N. Jaggi, Joining of broken multiwalled carbon nanotubes using an electron beam-induced deposition (EBID) technique. *J. Electron. Mater.* 43(2014), 3283-3289.
 37. T. D. Nguyen-Phan, V. H. Pham, E. W. Shin, H. D. Pham, S. Kim, J. S. Chung, E. J. Kim, S. H. Hur, The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. *Chem. Eng. J.* 170(2011), 226-232.
 38. X. Zhou, T. Shi, H. Zhou, Hydrothermal preparation of ZnO-reduced graphene oxide hybrid with high performance in photocatalytic degradation. *Appl. Surf. Sci.* 258(2012), 6204-6211.
 39. A. Shafei, S. Sheibani, Visible light photocatalytic activity of Cu doped TiO₂-CNT nanocomposite powder prepared by sol-gel method. *Mater. Res. Bull.* 110(2019), 198-206.
 40. M. Božič, V. Vivod, R. Vogrinčič, I. Ban, G. Jakša, S. Hribernik, D. Fakin, V. Kokol, Enhanced catalytic activity of the surface modified TiO₂-MWCNT nanocomposites under visible light. *J. Colloid Interface Sci.* 465(2016), 93-105.
 41. Sh. H. Huang, Ch. C. Wang, Sh. Y. Liao, J. Y. Gan, T. P. Perng, CNT/TiO₂ core-shell structures prepared by atomic layer deposition and characterization of their photocatalytic properties. *Thin Solid Films.* 616(2016), 151-159.
 42. E. Lee, J. Y. Hong, H. Kang, J. Jang, Synthesis of TiO₂ nanorod-decorated graphene sheets and their highly efficient photocatalytic activities under visible-light irradiation. *J. Hazard. Mater.* 220(2012), 13-18.
 43. A. A. Ismail, R. A. Geioushy, H. Bouzid, S. A. Sayari, A. Hajry, D. W. Bahnemann, TiO₂ decoration of graphene layers for highly efficient photocatalyst: Impact of calcination at different gas atmosphere on photocatalytic efficiency. *Appl. Catal. B.* 129(2013), 62-70.
 44. X. Rong, F. Qiu, Ch. Zhang, L. Fu, Y. Wang, D. Yang, Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO₂-graphene photocatalyst under visible light irradiation. *Ceramics Int.* 41(2015), 2502-2511.