available online @ www.jcst.icrc.ac.ir نشریه علمی_پژوهشی علوم و فناوری رنگ/ ۱۰ (۱۳۹۵)، ۲۱_۱۳





حكيده

افزایش فعالیت کاتالیزور نوری نانو ذرات TiO2 تحت تابش نور مرئی با استفاده از نانو ورقههای اکسید گرافن

مصطفى رضائى[']، شيوا سالم^{**}، امين سالم^{۴۹۳}

۱ ـ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹–۵۷۱۵۵ ۲ ـ استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹–۵۷۱۵۵ ۳ ـ دانشیار، آزمایشگاه فرآیندهای صنایع شیمیایی معدنی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۱۹۹۹–۵۱۳۳۵ ۴ ـ قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۱۱۹–۱۶۶۸۱ تاریخ دریافت: ۹۴/۷٫۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۴/۷٫۲۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۵/۳/۲۰

در پژوهش حاضر، کامپوزیتهای دی/کسید تیتانیم- اکسید گرافن با درصدهای وزنی مختلف پیش مادههای اکسید گرافن و تتـرا بوتکساید تیتانیم به روش سل ژل سنتز شده و مشخصهیابی محصولات با استفاده از پراش سنجی پرتو ایکس و طیف جذبی فرابنفش- مرئی انجـام شـد. 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. همچنـین بررسی مـدله کامپوزیتهای حاصل، ظرفیت 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 TiO₂ Under Visible Light Irradiation by Graphene Oxide Nano Sheets

M. Rezaei¹, Sh. Salem^{*1}, A. Salem^{2,3}

 ¹ Faculty of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, P.O. Box: 57155-419, Urmia, Iran
 ² Mineral Processing Research Center, Chemical Engineering Department, Sahand University of Technology, Tabriz, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran
 ³ 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



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: TiO₂, Graphene, Sol-Gel, Methylene Blue, Elimination, Adsorption.

*Corresponding author: s.salem@che.uut.ac.ir

۱_ مقدمه

دی اکسید تیتانیم (TiO₂) به علت خواص بسیار مناسب، بیش از هر ماده دیگری برای پژوهشهای کاتالیزور نوری مورد استفاده قرار می گیرد. برخی از خواص متمایز کننده این کاتالیزور نوری نسبت به سايرنيمەھادىھا شامل پايدارى بالا، قيمت پايين، غيرسمى بودن و عملکرد کاتالیزور نوری بسیار خوب آن است [۱]. با وجود مزایای ذکر شده، TiO₂ به دلیل گاف انرژی بالا (۳٫۲ الکترون ولت در فاز آناتاز^۱)، 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 دوپکردن آنیون، کاتیون و ساخت کامپوزیتهای نیمههادی برای کاهش گاف انرژی TiO₂ استفاده کردهاند. به طور مثال یو^۲ و همکارانش در سال ۲۰۰۶ بازده کاتالیزور نوری TiO₂ را با استفاده از دوپ کردن آنیونهای نیتروژن و گوگرد به منظور تجزیه استن و فرمالدئید تحت تابش نور مرئی بهبود بخشیدند [۲]. چـن^۳ و همکـارانش در سـال ۲۰۰۴ تجزیه موثر متیلن آبی ⁽MB) در حضور نور مرئی را با استفاده از TiO₂ دوپ شده با وانادیم گزارش نمودند [۳]. همچنین در سال ۲۰۰۸ ژو⁶ و همکارانش فعالیت کاتالیزور نوری TiO₂ را با استفاده از تهیه کامیوزیت نیمههادی TiO2-CdS افزایش دادند [۴]. با وجود كاهش گاف انرژی TiO₂ و بهبود فعالیت كاتالیزور 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 جـذب سـطحی مـواد رنگزا 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 می تواند موثر واقع گردد. گرافن² یکی از آلوتروپ های کربن با استحکام بسیار بالا است که با توجه سطح ویژه زیاد، هدایت حرارتی و الكتريكي بالا و حامل بار بودن مي تواند علاوه بر كاهش گاف انرژي، با یذیرش الکترون های برانگیخته شده باند هدایت TiO₂، نرخ بازترکیب جفت الکترون- حفره را کاهش دهد. طی سالهای اخیر، از کامیوزیت دی اکسید تیتانیم -گرافن در کاربردهای مختلف از جمله توليد هيدروژن، ساخت كاشے های ضد باكتری، ساخت سطوح خودتمیزشونده و تجزیه آلایندههای آلی استفاده شده است [۸-۵]. در سال ۲۰۱۲ مین^۷ و همکارانش با سنتز کامیوزیت دی اکسید

تیتانیم -گرافن به روش هیدروترمال^{^۸ فعالیت کاتالیزور نوری TiO₂} را به منظور تجزیه رودامین B[°] از آب، تحت تابش نور فرابنفش بهبود بخشیدند [۹]. در تحقیق، دیگری که توسط عزیز ^{۱۰} و همکارانش در سال ۲۰۱۴ انجام شد، یهبود فعالیت کاتالیزور نوری TiO₂ 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 الكترون-حفره دارد، اما مطالعات انجام شده و بررسی منابع مختلف نشان میدهد که ماهیت جذب سطحی آلایندههای مختلف توسط نانوكاميوزيت دى اكسيد تيتانيم -گرافن مورد مطالعه قرار نگرفته است. لذا در پژوهش حاضر، ابتـدا اکسـید گـرافن بـه روش هـامرز ^{۱۱} سنتز شده و سیس کامیوزیتهای دی اکسید تیتانیم-اکسید گرافن با درصدهای وزنی مختلف گرافن به روش سل ژل تهیه شدند. به منظور بررسی تاثیر گرافن در بهبود فعالیت کاتالیزور نوری، نمونه TiO₂ 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 مدل های ایزوترم جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی ۲-1- مواد

تترا بوتکساید تیتانیم^{۱۲}، جرم مولی ۳۴۰,۳۲ و خلوص ۹۷ درصد از شرکت سیگما آلدریچ^{۱۲} 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 H₂SOH و جرم مولی ۴۶٫۰۷ اسید سولفوریک غلیظ با فرمول شیمیایی H₂SO₄ و جرم مولی ۹۸٫۰۸ و متیلن آبی از شرکت مرک^{۱۴} 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.

وزن مولکولی	فرمول مولكولى	λmax (nm)	نام شیمیایی
۳۱۹,۸۵	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SC1	880	متيلن آبي

⁸⁻ Hydrothermal

- 10- Aziz
- 11- Hummers 12- Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄

13- Sigma Aldrich

1- Anatase 2- Yu

- 3- Chen
- 4- Methylene Blue
- 5- Zhu
- 6- Graphene
- 7- Min

Journal of Color Science and Technology(2016)

نشریه علمی_ پژوهشی علوم و فناوری رنگ (۱۳۹۵)

⁹⁻ Rhodamine B

¹⁴⁻ Merck



۲_۲_ روش کار

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

اکسید گرافن با استفاده از پودر گرافیت طبیعی به روش هامرز سنتز شد. ابتدا ۱۰ گرم پودر گرافیت طبیعی به ۲۳۰ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ در دمای صفر درجه سانتی گراد اضافه گردید. سپس ۲۰ گرم پتاسیم پرمنگنات به آرامی به مخلوط اضافه و مخلوط حاصل در دمای C °۳۵ به مدت ۲ ساعت همزده شد. مخلوط توسط ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر رقیق گردید و به مدت ۳۰ دقیقه به شدت همزده شد. در ادامه ۳۵ میلی لیتر هیدروژن پراکسید ۳۰٪ به صورت قطره قطره و در مدت زمان ۵ دقیقه اضافه شد. به منظور حذف شسته شد. سپس به منظور دستیابی به پودر اکسید گرافیت، مخلوط در دمای C °۰۹ به مدت ۱۲ ساعت، در گرمخانه حرارت داده شد. در نهایت پودر اکسید گرافیت با ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط شده و به مدت ۲ ساعت، در گرمخانه حرارت داده محلوط شده و به مدت ۲ ساعت در دمای C به منظور مخلوط شده و به مدت ۲ ساعت در مای C میلی داده مقطر محلول نهایی صاف و به مدت ۶ ساعت در دمای C °۰۹ به منظور دستیابی به یودر اکسید گرافیت، در گرمخانه خرار گرفت.

برای تهیه کامپوزیت دی اکسید تیتانیم -اکسید گرافن، ابتدا ۶۰ میلیگرم اکسید گرافن به ۶۰ میلیلیتر اتانل اضافه شد. سپس مقادیر مختلفی از تترا بوتکساید تیتانیم (۱٫۲-۵۵٫۰ 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 نمی شوند. 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 ارجحیت بیشتری نسبت به فرآیندهای اسیدی و بازی دارد، pH ییش ماده با استفاده از هیدروکلریک اسید و محلول آمونیاک برابر ۷ پیش ماده با استفاده از هیدروکلریک اسید و محلول آمونیاک برابر ۷

حلال، محلول به مدت ۲۴ ساعت، در داخل گرمخانه تحت دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک شد. کامپوزیتهای تهیه شده به صورت اختصاری تحت عنوان TG-x نام گذاری شدند که x نشان دهنده درصد گرافن موجود در کامپوزیت است. انتخاب محدوده استفاده از 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 7-TG، 9-TG و نمونههای به دست آمده به ترتیب تحت عنوان 7-TG و کاتالیزور نوری، نمونه 20T خالص نیز مطابق روش فوق بدون استفاده از گرافن سنتز شد [۲۲–۱۱]. طرحی شمایی از روند سنتز کامپوزیت دی اکسید تیتانیم –اکسید گرافن در شکل ۲ نشان داده شده است.

۲_۲_۲ مشخصه یابی نمونهها

در تحقیق حاضر جهت بررسی ساختار و شناسایی فاز موجود در نمونههای سنتز شده از پراش سنجی پرتو ایک س (^۱ XRD) استفاده شده و پرتو ایکس توسط لامپ مسی (CuKa) تحت زوایای ۲۵ برابر ۱۰ تا ۸۰ درجه به سطح نمونه تابیده شده است و همچنین به منظور محاسبه متوسط اندازه بلورک از رابط ه شرر^۲ (رابط ۱۰) استفاده شده است [۱۴].

$$D = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta} \tag{1}$$

در این رابطه D اندازه بلورک (nm)، λ طول موج پرتوی ایکس برابر ۱٫۵۴۰۶۰ آنگسترم، K ثابتی برای ساختار مکعبی برابر ۹٫۰۰۹ پهنای پیک در نصف شدت بیشینه هر پیک (رادیان) و θ زاویه براگ است.

همچنین به منظور بررسی ریز ساختاری کامپوزیت دی اکسید تیتانیم -اکسید گرافن از میکروسکوپ الکترونی روبشی ([']SEM)، مدل 1430VP LEO استفاده شده است.

۲_۲_۳ ارزیابی فعالیت کاتالیزور نوری

فعالیت کاتالیزور نوری TiO₂ 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 میلی گرم TiO₂ و کامپوزیتهای TG-x، به ۲۵ میلی لیتر محلول متیلن آبی با غلظت ا-mg.1 اضافه شد. سپس سوسپانسیون حاصل به مدت ۲۰ دقیقه برای برقراری تعادل جذب-دفع و توزیع مناسب ذرات کاتالیزور در

نشریه علمی ـ پژوهشی علوم و فناوری رنگ (۱۳۹۵)

Journal of Color Science and Technology(2016)

¹⁻ X-ray Diffraction

²⁻ Scherrer

محلول، در یک محیط کاملا 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 تقریبا یکسان صورت پذیرفت. برای بررسی صحت نتایج، آزمایش سنتز دی اکسید تیتانیم و کامپوزیتهای دی اکسید تیتانیم

- 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 تقریبا به مقدار یکسانی حذف شده است.

¹⁻ Scanning electron microscopy



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

نشریه علمی_ پژوهشی علوم و فناوری رنگ (۱۳۹۵) Journal of Color Science and Technology(2016)

۳_ نتایج و بحث

T_1_ تحليل الگوهای XRD

الگوی XRD، TO2 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 TiO₂ و TG-T 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 نسبتا کم آن است [10–10].

برای محاسبه اندازه بلورکها با استفاده از پراش پرتو ایکس، با اندازه گیری پهنای پیک در نصف شدت بیشینه هر پیک (β) برای نمونههای TG-7، TiO₂ و TG-11 و TG-7 و بهره گیری از رابطـه دبای-شرر، اندازه بلورکها در هر ۲θ محاسبه شده و مقـدار متوسط

آنها در جدول ۲ ارائه شده است. اندازه بلورک در پنج پیک اصلی با اندیس میلر^۱ یا مختصات صفحه (۱۰۱)، (۲۰۴)، (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 می یابد.

1- Miller indices



شكل ٣: الكوى XRD نمونههاى TiO₂ خالص، TG-7، TG-11 و TG-11.

اندازه متوسط (nm)	D (nm)	d ₂₀₄	D (nm)	d ₂₁₁	D (nm)	d ₂₀₀	D (nm)	d ₀₀₄	D (nm)	d101	نمونه
١٧	١٩	1,47	۱۵	1,89	۱۵	١,٨٩	١٧	7,87	۲۰	۳,۵	TiO ₂
٢۴	١٧	1,47	۱۵	1,89	١٨	١,٨٩	۲۱	۲,۳۶	۵١	٣,۴٨	TG-7
18	18	1,47	١٨	1,89	۲۷	١,٨٩	۷	۲,۳۵	١۴	٣,۴٨	TG-9
٣٢	18	١,۴٨	١٨	1,89	۵۶	١,٨٩	١٢	7,87	۵۲	۳,۵	TG-11

جدول ۲: اندازه بلورک (D) و فاصله صفحات (dh k l) نمونه های تهیه شده

Journal of Color Science and Technology(2016)

نشریه علمی ـ پژوهشی علوم و فناو*ر*ی *ر*نگ (۱۳۹۵)

دلیل این امر این است که نانوذرات TiO₂ به خوبی روی سطح نانو ورقـههای گـرافن بـه صورت همگـن پراکنـده شـدهانـد [۱۸]. هنگامیکه میزان گرافن به ۱۱ درصد افزایش می یابد، یـک افـزایش ناگهانی و قابل ملاحظه برابـر ۸۰٪ در متوسط انـدازه بلـورک دیـده می شود. لذا با توجه به نتایج حاصل از محاسبه متوسط اندازه بلـورک با استفاده از فرمول شرر می توان به این نتیجه رسید که افزودن بیش از ۹٪ گرافن به طور قابل توجهی موجب رشد بلورک خواهد شد.

T-T تحليل نتايج ميكروسكوپ الكتروني روبشي (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 TiO₂ 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 TiO₂ جلوگیری بعمل میآورند [۱۹].

٣-٣ تحليل طيف جذب فرابنفش -مرئي

نتایج حاصل از طیف جذب فرابنش- مرئی نشان میدهد که پس از ۶۰ دقيقه تابش نور خورشيد، ميزان تجزيه MB توسط TG-7، TiO₂، TG-9 و TG-11 به ترتیب برابر ۹۲,۳،۷۱,۶۳ و ۹۰,۲ درصد بوده است. به عبارت دیگر می توان 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 می یابد اما بعد از این مقدار، كاهش نرخ تجزيه MB مشاهده مي شود. اين اتفاق نشان داد كه افزایش بیش از حد مقدار گرافن موجود در کامپوزیت، سبب کاهش نقش کاتالیزور نوری TiO₂ در جذب انرژی نور خورشید، کاهش تعداد الکترونهای برانگیخته شده به باند هدایت و به دنبال آن تولید رادیکال آزاد كمتر به منظور تجزيه مواد آلاينده مي شود. افزايش متوسط اندازه بلورک با افزودن ۱۱٪ گرافن می تواند دلیل دیگری بر کاهش فعالیت كاتاليزور نورى اين كامپوزيت باشد. با افزايش متوسط اندازه بلورك سطح ویژه کاتالیزور نوری کاهش یافته و بسیاری از الکترون-حفرهها قبل از رسیدن به سطح کاتالیزور نوری بازتر کیب می شوند. بنابراین فعالیت کاتالیزور نوری در کنار وابستگی به سایر عامل های دیگر با اندازه بلورک نسبت عکس دارد [۱۵، ۱۶]. 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. همان طور که مشاهده می گردد، تمام نمونههای نانوکامیوزیتی TG-x ظرفیت جذب بهتری را نسبت به نمونه TiO₂ خالص دارند و بیشترین میزان ظرفیت جذب پس از گذشت یک ساعت تابش نور خورشيد مربوط به نمونه TG-9 است.



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



شکل ۵: طیف جذب فرابنفش-مرئی تجزیه MB با غلظت ^۱-mg. T توسط نمونه TG-9. (حجم محلول=۲۵ میلیلیتر، جرم کاتالیزور=۱۲ میلیگرم، غلظت متیلن آبی=۳ میلیگرم 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).

نشریه علمی_ پژوهشی علوم و فناوری رنگ (۱۳۹۵)

MB_1_1 اثر غلظت اوليه MB

جهت بررسی تاثیر غلظت اولیه MB بر روی ظرفیت جذب سطحی، آزمایشات ارزیابی فعالیت کاتالیزور نوری در غلظت های مختلفی از MB (۳، ۵ و ۸ میلی گرم در لیتر) برای بهترین نمونه (FG-9) انجام شد. میزان ظرفیت جذب سطحی با استفاده از رابطه ۲ محاسبه گردید. در این رابطه C₀ و C₁ به ترتیب غلظت MB در زمان اولیه و زمانهای تابش مختلف، m جرم کاتالیزور (بر حسب گرم) و ۷ حجم محلول (برحسب لیتر) است [۲۰]. نمودار ظرفیت جذب سطحی برحسب زمان تابش، در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷: تاثیر غلظت اولیه MB روی میزان ظرفیت جذب سطحی (نوع کامپوزیت=9-TG، زمان تابش=۹۰ دقیقه، منبع تابش= نور خورشید، جرم کاتالیزور= ۱۲ میلی گرم).

همان طور که مشاهده می شود، 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 تقریبا ثابت شده و مقدار ظرفیت جذب سطحی ثابت می ماند. علت جذب سریع اولیه، اختلاف غلظت زیاد بین محلول و کامپوزیت است که با گذشت زمان کاهش می یابد. با گذشت زمان مکانهای خالی روی سطح جاذب، پر شده و تعادل جذب حفع برقرار می شود. در واقع ثابت بودن تعداد جایگاههای فعال کامپوزیت P-GT در برابر افزایش تعداد مولکول های هال و اشباع شدن سطح جاذب در غلظت های بالای MB را می توان دلیل عمده این روند کاهشی ذکر نمود.

$$q_{ads} = \left(\frac{C_0 - C_t}{m}\right) \times V \tag{(1)}$$

۳_۵_ ایزو ترمهای جذب سطحی

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

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

$$\ln q_{ads} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{eq}$$
 (7)

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

در این روابط $_{eq} O_{eq} P_{ads} P_{eq} P_{ed}$ و طرفیت K_{f} (mg/l) و نارفیت K_{f} جذب سطحی (mg/g) هستند. در مدل ایزوترم فرونـدلیچ ثابت K_{f} نشان دهنده درجه جذب سطحی بر حسب (mg/g) و n تمایـل بـه جذب سطحی را نشان می دهد. $R_{L} P_{ads} P_{ads}$ و n تمایـل به جذب سطحی را نشان می دهد. $R_{L} P_{ads} P_{ads}$ و n تمایـل به با تکمویر می باشند که به ترتیب نشان دهنده نیروهای پیوندی جاذب و جذب شونده و ثابت تعادل جذب سطحی با واحد (l/mg) هستند و جذب شونده و ثابت می دهد. روی سطحی با واحد (l/mg) هستند و طرفیت می دود. در مال در این را نشان می دهد. در مال در این را نشان می دهد. در مال در این (l/mg) مستند و محاب شونده و ثابت تعادل جذب سطحی با واحد (l/mg) هستند و مال اتصال جذب شونده بر روی سطح جاذب را نشان می دهد. (R_L) در ایزوترم لانگمویر به ترتیب با استفاده از روابط ۵ و ۶ محاسـبه می شود.

$$C_{cap} = \frac{K_{L}}{a_{L}}$$
(Δ)

$$R_{L} = \frac{1}{1 + K_{L}C_{eq}}$$
(8)

با توجه به مدل ایزوترم لانگمویر مقدار R_L مشخصات جـذب را بیان می کند به طوری که:

- اگر R_L=۱ باشد جذب به صورت خطی است
- اگر \mathbf{R}_{L} باشد جذب برگشتناپذیر است
 - اگر $R_L > 1$ باشد جذب نامطلوب است
- $|P_{\rm L}^{\rm O}|^{-1}$ باشد جذب مطلوب است

پس از محاسبه مشخصههای مربوط به هر مدل از روابط فوق، از مدلهای غیرخطی ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیچ (بهترتیب معادلات ۷ و ۸) برای ارزیابی برازش دادههای تعادلی جذب سطحی استفاده شد [۲۲-۲۲].

$$q_{e} = \frac{q_{m}K_{L}C_{e}}{1 + K_{L}C_{e}}$$
(Y)

$$q_{e} = K_{F} C_{e}^{\frac{1}{n}}$$
 (A)

Journal of Color Science and Technology(2016)

¹⁻ Freundlich

²⁻ Langmuir

نشریه علمی ـ پژوهشی علوم و فناوری رنگ (۱۳۹۵)

در این روابط $C_e e_p e_p$ به ترتیب غلظت و ظرفیت جـذب تعـادلی بر حسب mg/l و mg/g حداکثر ظرفیت جذب رنگزای متـیلن آبی روی سطح کامپوزیت دی اکسید تیتانیم - اکسید گرافن بر حسب mg/g است.

در شکل ۸ منحنیهای حاصل از رسم ایزوتـرمهـای لانگمـویر و فروندلیچ در مقایسه با دادههای آزمایشگاهی نشان داده شده است.

برای مقایسه عـددی میـزان تطـابق مـدلهـای مطالعـه شـده، بررسیهای آماری ^۱ Rms و ^۲ ARE با استفاده از روابط ۹ و ۱۰ انجـام شد.



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

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

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^{n} \left| \frac{\mathbf{q}_{i, exp} - \mathbf{q}_{i, cal}}{\mathbf{q}_{i, exp}} \right|$$
(\.)

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.

مشخصه های مربوط به هر مدل به همراه مقادیر ضریب همبستگی (R²) و داده های آماری در جدول ۳ گزارش شده است. نتایج گردآوری شده در جدول ۳ نشان می دهد که مدل فروندلیچ با ضریب همبستگی بیشتر و Rms و ARE پایین تر، بالاترین تطابق را با داده های آزمایشگاهی دارد. در این مدل ایزوترمی، مقدار n نشان دهنده مشخصات جذب است. اگر مقدار آن کمتر از یک باشد نشان می دهد که جذب سطحی به صورت فیزیکی بوده و در غیر این صورت جذب سطحی به صورت شیمیایی اتفاق افتاده است است [۲۴]. بنابراین در این مطالعه، از آنجایی که مقدار n برابر رنگزای متیلن آبی بر روی سطح کامپوزیت دی اکسید تیتانیم – اکسید گرافن اتفاق افتاده است.

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

ARE	Rms	\mathbf{R}^2	مقادير	مشخصه	مدل ايزوترم
7,41	۱۰ ^{-۲} ×۵,۵۹	۰,۹۸	17,74	$K_L(l/mg)$	لانگموير
			١,۶	$a_L(l/mg)$	
			(•,•18-•,1•¥)	$R_L(g/l)$	
			۱۰,۷۸	\mathbf{C}_{cap}	
۰,۸۸۸	•,•14	٠,٩٩	8,848	$K_F(mg/g)$	فروندليچ
			3,401	n	

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

۲.

در این تحقیق، کامپوزیتهای دی اکسید تیتانیم -اکسید گرافن با نسبتهای وزنی مختلف پیشمادههای اکسید گرافن و تترا بوتکساید ^ع تیتانیم با موفقیت به روش سلژل سنتز شدند. نتایج حاصل نشان ⁹ میدهد که اضافه کردن گرافن تغییری را در ساختار TiO2ایجاد ⁵ نکرده و دی اکسید تیتانیم ساختار آناتاز خود را حفظ مینماید. اما بر گرافن تاثیر قابل ملاحظه ای را بر اندازه بلورک کاتالیزور نوری ایجاد ⁵ می نماید. به طوری که با افزودن ۱۱٪ گرافن، میزان اندازه بلورک بر حدود ۸۰٪ افزایش می بابد. همچنین نتایج حاصل نشان دهنده تاثیر

۵_ مراجع

- and its
 Surf. Sci.
 13. W. Yao, Y. Li, D. Yan, M. Ma, Zh. He, S. Chai, X. Su, F. Chen, Q. Fu, Fabrication and photocatalysis of TiO₂-graphene sandwich nanosheets with smooth surface and controlled thickness. *Chem. Eng. J.* 229 (2013), 569–576.
 - W. Low, V. Boonamnuayvitaya, A study of photocatalytic graphene–TiO₂ synthesis via peroxo titanic acid refluxed sol. *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 2809–2816.
 - H. Zhao, F. Su, X. Fan, H. Yu, D. Wu, X. Quan, Graphene-TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂-graphene composites for photodegradation of acetone in air. *Appl. Catal. B.* 119 (2012), 109- 116.
 - S. Ghasemi, A. Esfandiar, S. Rahman Setayesh, A. Habibi-Yangjeh, A. Iraji zad, M. R. Gholami, Synthesis and characterization of TiO₂–graphene nanocomposites modified with noble metals as a photocatalyst for degradation of pollutants. *Appl. Catal. A.* 462–463 (2013), 82–90.
 - H. Sun, Sh. Liu, Sh. Liu, Sh. Wang, A comparative study of reduced graphene oxide modified TiO₂, ZnO and Ta₂O₅ in visible light photocatalytic/photochemical oxidation of methylene blue. *Appl. Catal. B.* 146 (2014), 162-168.
 - 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.
 - 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.
 - 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, Uber die adsorption in losungen. Z. Phys. Chem. 57 (1906), 385-470.
 - 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.

قابل ملاحظه گرافن در افزایش فعالیت کاتالیزور نوری TiO₂ 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. برازش دادههای آزمایشگاهی با مدلهای ایزوترم جذب سطحی غیرخطی نشان میدهد که این دادهها با مدل ایزوترم فروندلیچ بیشترین تطابق را دارند.

- 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.
- J. Yu, M. Zhou, B. Cheng, X. Zhao, Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ N, Scodoped TiO₂ 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/TiO₂ 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. Heyrovska, 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).
- X. Zhang, Y. Sun, X. Cui, Z. Jiang, A green and facile synthesis of TiO₂/graphene nanocomposites and their photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy*. 37(2012), 811-815.
- W. Yao, Y. Li, D. Yan, M. Ma, Z. He, S. Chai, X. Su, F. Chen, Q. Fu, Fabrication and photocatalysis of TiO₂graphene sandwich nanosheets with smooth surface and controlled thickness. *Chem. Eng. J.* 229(2013), 569-576.
- Sh. Min, J. Shen, H. Ma, Z. Li, X. Lu, N. Li, M. Ye, Preparation of graphene–TiO₂ composite by hydrothermal method from peroxotitanium acid and its photocatalytic properties. *Colloid. Surf. A.* (2012), 30-37.
- A. A. Aziz, Y. H. Yao, L. G. Puma, C. Fischer, Sh. Ibrahim, Highly efficient magnetically separable TiO₂–graphene oxide supported SrFe₁₂O₁₉ for direct sunlight-driven photoactivity. *Chem. Eng. J.* (2014), 264-274.
- J. J. Shim, Ionic liquid mediated synthesis of graphene–TiO₂ hybrid and its photocatalytic activity. *Mater. Sci. Eng.* (2014), 38-45.
- B. Li, X. Wang, M. Yan, L. Li, Preparation and characterization of nano-TiO₂ powder. *Eng. Mater.* 224-226 (2002), 577-580.

Journal of Color Science and Technology(2016)

نشریه علمی ـ پژوهشی علوم و فناوری رنگ (۱۳۹۵)