



نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوششهای نوین- ۲۵ (۱۳۹۷)۱۷۹۶ -۱۷۸۹

تاثیر اکسید گرافن احیا شده بر تخریب فوتوکاتالیستی ماده رنگزای رودآمین B

حسن سامعی^{۲٬}، علی اصغر صباغ الوانی^{۲٬۲٬۴}، نعیمه ناصری^۴، رضا سلیمی^{۲٬}

۱ استاد پژوهشگر، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران ۲ پژوهشگر، گروه مواد پیشرفته، انجمن علمی رنگ ایران، تهران، ایران ۳ دانشیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران ۴ دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران ۵ استادیار، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران



در این مطالعه تلاش شده است تا یک سامانه کامپوزیتی شامل فوتوکاتالیست ZnV₂O₆ و اکسید گرافن احیا شده (rGO) ساخته شود. به این منظور در گام نخست پیش ساز ZnV₂O₆ به روش همرسوبی تهیه شد و با هدف یافتن بهترین شرایط فرآیند تکلیس، در دماهای مختلف در محیط اکسیدی حرارتدهی شد. براساس نتایج بدست آمده از آزمونهای پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، خلوص فازی و ریزساختار نمونه کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به مدت دو ساعت نسبت به سایر

نمونهها شرایط بهتری دارد. در گام بعدی، نانوصفحات اکسید گرافن به روش هامرز بهبود یافته تهیه شدند و به منظور بازآرایی ساختار 2 sp و درنتیجه امکان انتقال دور بُرد الکترونها در آنها، ترکیبات کربنی بدست آمده به روش ترکیبی (شیمیایی و حرارتی) احیا گردیدند. در نهایت نیز، نانوکامپوزیتهای فوتوکاتالیستی ZnV_2O_6/rGO از طریق اختلاط (شیمیایی و حرارتی) احیا گردیدند. در نهایت نیز، نانوکامپوزیتهای فوتوکاتالیستی ZnV_2O_6/rGO از طریق اختلاط مقادیر مشخص از GO با نانوساختارهای ZnV_2O_6 تحت امواج فراصوت بدست آمد. فعالیت فوتوکاتالیستی و سینتیک و سینتیک و سینتیک و ایکنش تخریب ماده رنگزای رودآمین B برای کلوئیدهای مختلف فاقد ذرات فوتوکاتالیست، حاوی نانوذرات ZnV_2O_6 ای و حاوی نانوذرات و مینتیک او حاوی نانوکامپوزیتهای و مینتیک از عملکرد فوتوکاتالیست، حاوی نانوذرات رای و حول برای و حاوی نانوکامپوزیتهای قابل قبول برای پودرهای ZnV_2O_6/rGO نمانوکاری شد؛ نتایج حاکی از عملکرد فوتوکاتالیستی قابل قبول برای پودرهای ZnV_2O_6/rGO نانوکامپوزیتهای معلکرد فوتوکاتالیست، حاوی نانوذرات ZnV_2O_6/rGO و حاوی نانوکامپوزیتهای محاله این نیمه درسانا است. بعلاوه پس از گذشت دو ساعت، میزان تخریب ماده رنگزا برای نمونه حاوی سامانه نانوکامپوزیتی به ۲۷% رسیده است که در مقایسه با عملکرد همین فوتوکاتالیست در پودرهای موکر ترکی و ترکی ای زین و انتظار می و در تا و محاد کربنی علاوه بر ای زین به ماده رنگزا برای نمونه حاوی سامانه نانوکامپوزیتی به ۲۱% رسیده است که در مقایسه با عملکرد همین فوتوکاتالیست در ویژه لایه فوتوکاتالیستی و جذب بیشتر نور برخوردی، با قابلیت به دام انداختن الکترونها و انتقال دادن سریع آنها، از نرخ فیزه کی پودرهای مولی یا و انتظار می و در نهایت به دوتوکاتالیست در بازتر کیب اکسایتونهای به وجود آمدهای محاله می مود. از این رو و معاد یا می در تر می و موتوکاتالیست در ویژه لایه فوتوکاتالیستی و جذب بیشتر نور برخوردی، با قابلیت به دام انداختن الکترونها و انتقال دادن سریع آنها، از نرخ بوتوکاتالیستی و بازتر کیب اکسایتونهای به وجود آمده در فوتوکاتالیست بکاهند که این ام در نهایت به اوزایش عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیتهای مروزیتهای به و می موزیتی عاروری روه رایزان می در نهایت به ام دانول و می مور کی ان و مروکه و می و کروکه و توکه و کروه و کی و کر

فوتوكاتاليست؛ تخريب ماده رنگزا؛ اكسيد گرافن؛ هم رسوبي.



تاریخ دریافت: ۹۷/۰۳/۲۵

<mark>تاریخ پذیر</mark>ش: ۹۷/۰۶/۰۱

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

تخریب نوری آلایندههای آلی در دهه اخیر بدلیل اهمیت یافتن موضوعات مرتبط با محیط زیست از سوی محققین بسیاری مورد توجه قرار گرفته است [۱،۲]. دیاکسید تیتانیوم همواره بدلیل مزایایی از قبیل پایداری ترمودینامیکی، قدرت اکسیداسیون بالا و نیز غیرسمی بودن بعنوان یکی از مهمترین فوتوکاتالیستهای معدنی شناخته میشود. اگرچه این فوتوکاتالیست از نرخ بازترکیب سریع حاملهای بار و نیز جذب نسبتا کم در محدوده امواج مرئی (بدلیل گاف انرژی بزرگ) رنج میرد [۱۰۴].

این قبیل محدودیتها برای سایر نیمهرساناهای مرسوم نیز گزارش شده است؛ برای مثال، α-Fe₂O₃ اگرچه جذب مناسبی در محدوده امواج مرئی دارد (گاف انرژی V ۲/۲ ه. لیکن از بازترکیب بالای حاملهای بار رنج میبرد [۵]. همچنین نتایج تحقیقات نشان میدهد که جدایش بار در فوتوکاتالیستهای وWO و BiVO ضعیف بوده و سینتیک واکنشهای فوتوکاتالیستی در آنها نسبتا کُند است [۶۰۶]. این قبیل محدودیتها سبب گشته تا تحقیقات بر روی نیمهرساناهای جدید که قابلیت عملکرد فوتوکاتالیستی تحت امواج خورشید را داشته باشند، شدت گیرد [۱۰–۸].

به منظور بهبود خواص فوتو کاتالیستی نیمهرساناها و رفع معضلات مربوطه، رویکردهای گوناگونی پیشنهاد و مورد مطالعه قرار گرفته است که از بین آنها، موضوعهای مرتبط با مهندسی خواص فوتوفیزیکی در قالب تلقیح عناصر خارجی (جهت تنظیم مشخصههای نوری و الکترونی)، تهیه اتصالات ناهمسان، استفاده از کاتالیستهای کمکی، افزایش هدایت الکترونی، افزایش سطح ویژه و درنتیجه جذب فوتون (اثر نانوذرات) و نیز تهیه کامپوزیتهای فوتوکاتالیستی، بیش از سایر دیدگاهها مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱۳–۱۱]. از سوی دیگر، معرفی نیمهرساناهای جدید، رویکرد متفاوتی در جهت رسیدن به شرایط ایدهآل برای فوتوکاتالیستها محسوب میشود که در این راستا گزارشات متعددی در چند سال اخیر منتشر شده است؛ از میان ترکیبهای بر پایه اکسید وانادیوم، بطور نمونه میتوان به ساختارهای

ما یا ترایش می از آن است که استفاده مناسب از اکسید گرافن نتایج تحقیقات حاکی از آن است که استفاده مناسب از اکسید گرافن فوتوکاتالیست می تواند با هدف تسهیل در جابجایی الکترون ها و به تبع آن به تاخیر افتادن بازتر کیب جفت های حامل های بار نقش بسزایی در ارتقای عملکرد فوتوکاتالیستی آنها داشته باشد. حضور اکسید گرافن احیا شده کمک می کند تا انتقال الکترون های تولید شده بواسطه تشکیل جفت های الکترون – حفره در فوتوکاتالیستی که تحت پرتودهی قرار گرفته است تسهیل شود. درنتیجه، استفاده همزمان از نیمهرسانا و این صفحات کربنی علاوه بر افزایش طول عمر حامل های بار (که با طول نفوذ آنها متناسب است)، می تواند سبب بهبود سایر مشخصه های مواد فوتوکاتالیستی نظیر مقاومت به تخریب نوری و همچنین افزایش

جذب نور آنها گردد [۱۷]. بعنوان مثال، در تحقیقی که به تازگی توسط Hu [۱۸] و همکارانش منتشر گردیده، به منظور افزایش هدایت بینذرهای و نیز تسهیل انتقال الکترونی در فوتوکاتالیست BiVO₄، از GO کمک گرفته شده است. نتایج حاکی از آن است که عملکرد فوتوکاتالیستی BiVO₄ در حضور rGO تحت تابش مستقیم نور شبیهسازی شده خورشید به مراتب بیشتر شده است.

لذا در تحقیق حاضر تلاش شده است تا در گام نخست نیمهرسانای $2O_6$ بعنوان یک فوتو کاتالیست جدید به روش همرسوبی تهیه شود. در این روش که یکی از روشهای ساخت پایین به بالای نانومواد محسوب می شود. با کنترل موضعی اتمها در حین فرآیند ساخت، نانوساختارهای موردنظر حاصل می شوند. در گام بعدی، اکسید گرافن به روش هامرز بهبودیافته تهیه شده و به منظور بازآرایی ساختار sp^2 در آن این صفحات کربنی به روش ترکیبی احیا می گردند. در نهایت نیز به منظور ارزیابی تاثیر مواد به منظور ارزیابی تاثیر خورهای آن این مفحات کربنی به روش تر GO می می کرد فوتو کاتالیستی پودرهای بدست آمده جهت تخریب ماده رنگزای رودآمین B اندازه گیری خواهد بدست آمده جهت تخریب ماده رنگزای رودآمین B اندازه گیری خواهد شد.

۲) فعالیتهای اَزمایشگاهی ۱(۲) تهیه فوتوکاتالیستهای ZnV₂O

پیشساز فوتوکاتالیست ZnV2O₆ به روش همرسوبی بعنوان یکی از روشهای مرسوم شیمی تَر تهیه شد. به این منظور مقادیر استوکیومتری مورد نیاز از مواد اولیه آمونیوم متاوانادات (۱/۱۷ گرم) و نیترات روی شش آبه (۱/۴۹ گرم) مورد استفاده قرار گرفت. از آنجائیکه جرم مولکولی ساختار ۲۶۳/۲۵۸ g/mol، ZnV₂O₆ می باشد، اساس محاسبات، سنتز ۰/۰۰۵ مول محصول معادل ۱/۳۱۶ گرم در نظر گرفته شد. جهت تهیه پیشساز، ابتدا محلولهای حاوی دو ماده اولیه بصورت جداگانه در آب عاری از یون حل شدند؛ محلول حاوی یونهای وانادیوم با انحلال آمونیوم متاوانادات در mL ۵۰ آب برای مدت ۳۰ دقیقه تحت همزدن با دور ۴۰۰ rpm و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس بدست آمد. محلول حاوی یون های روی نیز با انحلال نیترات روی شش آبه در T · mL آب در دمای اتاق پس از ۱۰ دقیقه همزدن با دور ۲۵۰ rpm حاصل شد. سپس اجازه داده شد تا دو محلول تا دمای اتاق سرد شده و بعد از آن محلول حاوی یونهای روى به تدريج و تحت همزدن ملايم به ظرف حاوى محلول يونهاى وانادیوم اضافه شد. با اضافه شدن دو محلول به یکدیگر، رنگ محلول به مرور از زرد کمرنگ به سمت زرد پررنگ تغییر کرده و با افزایش pH تا محدوده ۸ (با افزودن محلول ۱ M هیدروکسید سدیم)، رسوب پیشساز بطور کامل اتفاق افتاد. در مرحله بعد، رسوب بدست آمده با محلول حاوی نسبت حجمی مساوی از اتانول و آب طی چند مرحله به کمک سانتریفیوژ (دور ۹۰۰۰ rpm برای ۱۰ دقیقه) شستشو و سپس جداسازی شد. در نهایت نیز پودرهای بسیار نرم پیشساز در دمای $^{\circ}C$ دمای مدت چهار ساعت خشک و برای مرحله تکلیس

آماده شدند. پس از آماده شدن مواد پیش ساز، پودرهای بدست آمده در کوره اکسیدی تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند تا فاز بلوری موردنظر تشکیل شوند. فرآیند تکلیس برای 2nV₂O₆ به مدت دو ساعت به ترتیب در ۵۵۵، ۵۷۵، ۶۰۰ و ۶۲۵ درجه سلسیوس انجام شد. نرخ حرارتدهی در این مرحله معادل ۲۰۰ °۲۰ تنظیم شد.

rGO/ZnV206 تهیه نانوکامپوزیتهای (۲(۲

ابتدا تلاش شد تا اكسيد گرافن احيا شده بعنوان بستر كربنى مورد نظر جهت اختلاط با نانوذرات فوتو كاتاليست تهيه شود. به اين منظور پراکنه آبی نانوصفحات اکسید گرافن به روش هامرز اصلاح شده آماده شد [۱۹]. مرحله نخست در این روش، تهیه گرافیت منبسطشده است؛ برای این کار به ازای هر گرم گرافیت اولیه، به ۱۵ mL اسید سولفوریک و ۵ mL اسید نیتریک (نسبت حجمی ۳ به ۱) نیاز است. اختلاط گرافیت و مخلوط اسیدها برای مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق تحت همزدن ملایم انجام شده و سپس mL آب عاری از یون به تدريج به أن اضافه مي شود. لازم به ذكر است چون اين مرحله با ازدیاد دما همراه است، ظرف حاوی محتویات فوق، پیش از اضافه شدن آب در داخل حمام یخ قرار می گیرد. جداسازی گرافیت از محلول به کمک دستگاه سانتریفیوژ (دور ۳۰۰۰ rpm برای ۵ دقیقه) انجام شد و یودرهای بدست آمده در دمای C^o ۶۰ برای مدت یک ساعت خشک و در نهایت برای چند دقیقه درون کوره اکسیدی با هدف ایجاد شوک حرارتی، در دمای C ۵۰۰ حرارت دیدند. در ادامه برای تهیه اکسید گرافن، به ازای هر گرم گرافیت منبسطشده، به ۶ گرم پتاسیم پرمنگنات و ۱۰۰ میلی لیتر اسید سولفوریک نیاز است. فرآیند افزودن اسید و عامل اکسیدکننده به تدریج انجام گرفت و به کمک حمام یخ از افزایش ناگهانی دما جلوگیری شد. سپس مخلوط برای ۲۴ ساعت در دمای C° ۳۰ تحت همزدن قرار گرفت و بعد از تکمیل فرآیند اکسایش، مخلوط حاوی ۲۵ mL آب عاری از یون و ۲۵ TL آب اکسیژنه به تدریج به آن اضافه شد. با اتمام واکنش، رنگ کلوئید بدست آمده زرد متمایل به قهوهای می شود که آن را می توان بعنوان یک نشانه بصری برای انجام موفقیت آمیز فرآیند اکسایش تلقی نمود. سپس مخلوط بدست آمده با استفاده از سانتریفیوژ جداسازی شده و با آب شستشو داده می شود. جهت تخلیص، فرآیند سانتریفیوژ با افزودن اسید هیدروکلریک ۱۰ % برای حداقل سه بار تکرار می شود. در نهایت نیز به منظور تورق بهتر صفحات، مخلوط بدست آمده از مرحله سانتریفیوژ برای مدت ۳۰ دقیقه در حمام امواج فراصوت قرار گرفت. در نهایت هم به منظور بازآرایی ساختار مزدوج در اکسید گرافن تهیه شده از مرحله قبل، فرآیند احیای اکسید گرافن به روش ترکیبی انجام شد. در روش احیای ترکیبی ابتدا اکسید گرافن به روش شیمیایی با اسید آسکوربیک و سپس به روش حرارتی احیا گردید. در روش احیای شیمیایی، ۵۰ mg اسید آسکوربیک بعنوان عامل کاهنده به ۵۰ mL از پراکنه آبی اکسید گرافن (۰/۱ g L^{-۱}) در دمای اتاق، تحت همزدن

www.SID.ir

شدید اضافه شده و pH به کمک محلول ۱ مولار هیدروکسید سدیم تا حدود ۹ افزایش یافت؛ مخلوط بدست آمده برای مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفته و سپس اختلاط تحت همزدن شدید در دمای C° ۹۵ برای ۲ ساعت ادامه پیدا کرد. اکسید گرافن احیا شده با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ با دور ۴۰۰۰ rpm برای ۱۰ دقیقه جداسازی شده و سپس با آب برای چندین مرتبه شسته شد. در نهایت نیز پودرهای تیرهرنگ بدست آمده در دمای C° ۱۱۰ برای یک ساعت خشک شدند. در مرحله بعد برای احیای حرارتی یک گرم اکسید گرافن در کورهای که اتمسفر داخلی آن با اتصال به کپسول نیتروژن و دستگاه توليدكننده هيدروژن از طريق الكتروليز آب، كاملا عارى از اكسيژن بود (با نسبت ۱:۲ از هیدروژن به نیتروژن)، در دمای ℃ ۵۰۰ به مدت ۱۵ دقیقه با نرخ گرمادهی سریع حرارت داده شد. پس از تهیه نانوساختارهای ZnV_2O_6 و اکسید گرافن احیا شده بصورت مجزا، نانوكامپوزیتهای فوتوكاتالیستی ZnV2Og/rGO از طریق اختلاط مقادیر مشخص (۳۵ mg به ازای ۲۵ mmol) از اکسید گرافن احیا شده با ذرات ZnV_2O_6 تحت امواج فراصوت بدست آمد.

٣(٢) مشخصه یابی فوتو کا تالیست ها

به منظور بررسی ساختار بلوری و تبدیلات فازی از آزمون پراش اشعه ایکس استفاده شد. الگوهای XRD با استفاده از دستگاه مدل France Intel (EQuinox 3000) بدست آمدند. دستگاهها تحت ولتاژ و جریان ۳۰ mA و ۳۰ mA و ۳۰ mA و با تشعشع Cu-Kα radiation Å) تنظيم شده بودند و الگوها با نرخ پويش min ۲ °/min فيدند. ريخت شناسى، ريز ساختار و آناليز عنصرى نانومواد تهيه شده با استفاده از دو دستگاه مختلف میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (-FE SEM) مدل Mira 3 مجهز به طيفنگار پاشندگی انرژی اشعه ايکس (EDS) مدل Thermo Noran و نيز ميكروسكوپ الكتروني روبشي مدلStereoscan S 360 تعيين شد. ولتاژ شتاب در حين انجام آزمون ۵ و ۲۰ کیلوولت بود. برای اندازه گیری مشخصههای جذبی و محاسبه گاف انرژی فوتوکاتالیستها، طیفهای عبوری توسط دستگاه -Var ian Cary 50 spectrometer ثبت شد. فعاليت فتو كاتاليستى نانومواد تهیه شده نیز از طریق اندازه گیری میزان تخریب ماده رنگزای رودآمین B در یک فوتوراکتور که با تابشدهی لامپ زنون با توان ۳۰۰ وات روشن مى شدارزيابى گرديد. قبل از انجام واكنش فتو كاتاليستى، كلوئيد حاوی فوتوکاتالیست و ماده رنگزا به مدت ۱۵ دقیقه در تاریکی تحت همزدن مغناطيسي قرار گرفتند تا يک تعادل جذب-واجذب بين آنها ایجاد شود و سیس تحت تابش دهی مستقیم قرار گرفتند. دمای کلوئید در حین پرتودهی به کمک جریان خنک کننده آب، ثابت نگه داشته شد. فاصله منبع نوری تا کلوئید ۱۵ cm در نظر گرفته شد. در این شرایط، چگالی تابشی در سطح کلوئید به کمک یک تابش سنج متحرک معادل ۶۸/۴×۱۰^۳ cd اندازه گیری شد. به منظور حذف نور محیط، پرتودهی در داخل محفظه تاریک انجام گرفت. در فواصل زمانی معین (هر ۲۰

دقیقه)، با برداشت حدود mL ۵ از کلوئید، غلظت ماده رنگزا از روی قله M ۵۵۴ متعلق به رودآمین B به کمک طیفسنجی UV-Vis و قانون بیر–لامبرت تخمین زده شد. غلظت اولیه مورد استفاده از ماده رنگزا و فوتوکاتالیست در این آزمون به ترتیب C mg/L و J g ۱ بود. پس از هر بار اندازه گیری، با جداسازی ذرات فوتوکاتالیست به کمک سانتریفیوژ و بازگرداندن پودرها به ظرف واکنش، تلاش شد غلظت فوتوکاتالیست در کلوئید تا حد امکان ثابت بماند.

3) نتایج و بحث 20{\ فوتوکاتالیست ZnV20

در ابتدا تلاش شد تا شرایط تکلیس فوتوکاتالیستهای بر پایه -Zn در روش همرسوبی بهینه گردد؛ از آنجائیکه سرعت واکنشها $V_2 O_6$ در واکنش های حالت جامد، به نرخ نفوذ یون ها، سطح تماس مواد اولیه و همچنین نرخ هستهزایی وابسته است، دما و مساحت سطح واکنشدهنده انقش به سزایی در بلورینگی مواد نهایی دارند. از این رو پس از تهیه پیشساز به روش همرسوبی، نمونهها در چهار دمای ۵۵۰، ۵۷۵، ۶۰۰ و ۶۲۵ درجه سلسیوس برای مدت دو ساعت با هدف دستيابي به بالاترين خلوص فازي تحت محيط اكسيدي حرارت ديدند. الگوهای پراش اشعه ایکس برای هر چهار نمونه در شکل ۱ نمایش داده شده است؛ به نظر می رسد که با افزایش دما از ۵۵۰ به ۵۷۵ درجه، بر شدت قلههای مربوط به فاز مونوکلینیک ZnV₂O₆ افزوده شده و قلههای مربوط به فاز ناخالصی V_2O_5 محو شده است. حضور پیکهای فرعی در الگوی نخست، نشاندهنده ناخالص بودن فاز بدست آمده و نیز شدت ضعیف پیکهای اصلی، بیانگر درجه بلورینگی پایین محصول بدست آمده در این دما میباشد. با ادامه روند افزایش دما، در دمای C° ۶۰۰ بالاترین میزان خلوص فازی مشاهده می گردد، به نحوى كه اين الكو مطابقت خوبي با الكوى شماره ١٢٦٢-٧۴ از مجموعه الگوهای استاندارد JCPDS دارد [۲۰]. در دمای °C ۶۲۵ مجددا از شدت پیکهای مشخصه فاز ZnV₂O₆ کاسته شده است. از آنجاییکه مشخصههای نوری فوتوکاتالیستها نظیر طول عمر اکسایتون ها، به خلوص فازی در آنها کاملا وابسته است، لذا دمای °C ، ۶۰۰ بعنوان دمای بهینه جهت ساخت فوتوکاتالیستهای بر پایه ZnV₂O₆ به روش همرسوبی انتخاب شد.

ثوابت شبکه برای این نمونه با در نظر گرفتن ساختار مونوکلینیک و با استفاده از اندیسهای میلر به ترتیب معادل ۵۹/۲۴۷ ، ۵۹–۵۶، ۵۵–۵۴ ۲۵۹۹ و ۲۹/۲۲۲ محاسبه شد که در مقایسه با مقادیر مرجع (۲۶۵۹ ه. ۲۵۵۲ ۵۹–۵۶ ، ۵۹–۵۲ و ۱۱۱/۳۷=۵)، تایید می کند که ماده بدست آمده از خلوص فازی قابل قبولی برخوردار است. در ضمن به کمک رابطه دبای-شرر و متوسط گیری از نتایج مربوط به سه پیک شاخص (۲۲۲)، (۲۰۱) و (۱۱۱)، میانگین اندازه بلور کها در این نمونه در حدود ۲۶ m تخمین زده شد.

ريختشناسي بدست آمده از تصاوير ميكروسكوپ الكتروني روبشي

برای دو نمونه تکلیس شده در دماهای ۶۰۰ و ۶۲۵ درجه سلسیوس در شکل ۲ قابل مشاهده است؛ ریزساختار ذرات در نمونه حرارتدیده در °C ۲۰۰ بسیار منظم و کروی شکل میباشد. در این نمونه ذرات کاملا از یکدیگر جدا بوده و میانگین اندازه آنها در حدود ۴۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر تخمین زده میشود. اما برای نمونه حرارتدیده در دمای بالاتر، به نظر میرسد که بدلیل تفجوشی موضعی، ذرات شروع به ادغام شدن در یکدیگر کرده که این موضوع ضمن حذف تدریجی مرزدانهها، سبب رشد قابل توجه اندازه ذرات از طریق سازوکار موسوم به پدیده اسوالد بلوری و ایجاد تنش همراه بوده که منجر به پیدایش عیوب سطحی بلوری و ایجاد تنش همراه بوده که منجر به پیدایش عیوب سطحی نوری فوتوکاتالیستها تاثیر منفی داشته باشد [۲۱]. لذا به نظر میرسد که در تایید نتایج XRD، برگزیدن دمای C° ۲۰۰ برای فرآیند تکلیس انتخاب مناسبی باشد.

به منظور تخمین گاف انرژی نانوساختارهای $2nV_2O_6$ ، از دادههای جذب UV-Vis و معادله تاک استفاده شد. به نظر می سد که لبه جذب برای این فوتوکاتالیست در حدود ۵۰۰ نانومتر می باشد که



شکل ۱: الگوهای XRD پیش ساز تهیه شده به روش همرسوبی پس از تکلیس در دماهای مختلف برای ۲ ساعت

www.SID.tr

صباغ الوانی و همکاران

این نتیجه از رنگ زرد نمونهها نیز قابل پیش بینی بود. براساس رابطه تاک، عبارت αhv با αhv متناسب است که در آن . ضريب جذب، h ثابت پلانک، v بسامد و E_{σ} گاف انرژی است. مقدار k نیز بسته به نوع انتقال الکترونی می تواند ۰/۵، ۲/۵، ۲ و ۳ به ترتیب برای انتقالات مستقیم مجاز، مستقیم غیرمجاز، غيرمستقيم مجاز و غيرمستقيم غيرمجاز باشد [٢٢]. همانطور كه در شکل داخلی ۳ نمایش داده شده، با فرض گاف غیرمستقیم برای نیمهرسانای ZnV₂O₆ برازش در ناحیه خطی برای حالتی که k=۲ در نظر گرفته شده ترسیم گشت؛ در این شرایط گاف انرژی برای این نیمهرسانا در حدود ۲/۵ eV تخمین زده شد.

شکل ۴ (الف) رفتار تخریب ماده رنگزای رودآمین B را در دو ZnV_2O_6 محلول مختلف فاقد فوتوكاتاليست و حاوى پودرهاى

نشان میدهد. در حالیکه پس از دو ساعت، میزان تخریب ماده رنگزا تنها ۶% بودهاست، این میزان برای حالت حاوی فوتوکاتالیستهای بدست آمده از روش همرسوبی به ۴۴% رسیده است؛ این مقدار در مقایسه با عملکرد بسیاری از فوتوکاتالیستهای گزارش شده در مراجع، فعالیت فوتوکاتالیستی قابل قبولی را برای پودرهای تهیه شده تحت يرتودهي نشان ميدهد [٢٣،٢۴]. همچنين ثوابت سرعت واكنشهاى فوتوكاتاليستى با استفاده از مدل سينتيكي شبهدرجه اول (رابطه ۱) و خطی سازی وابستگی $\ln(C_0/C)$ بر حسب زمان در جدول ۱ آورده شده است. در این معادله، C_0 و C به ترتیب غلطت ماده رنگزا در لحظه ابتدایی و در زمان t است. همچنین k ثابت واكنش با واحد min⁻¹ مىباشد. $-ln(C/C_0) = kt$



(١)



نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوششهای نوین ۲۹۷) ۲۰

دقت خطیسازی (R ²)	ثابت سرعت (k) برحسب ^{1- ۱} ۰۴ N	نمونه
٠/٩٣	۶	كلوئيد فاقد فوتوكاتاليست
•/٩٧	۵۴	كلوئيد حاوى فوتوكاتاليست ZnV2O6

جدول 1: ثوابت سرعت حاصل از تطبيق مدل سينتيكي شبه درجه اول براي عملكرد فوتوكاتاليستي نمونهها



 ZnV_2O_6/rGO شكل ە: رىزساختار نانوكامپوزىتھاى فوتوكاتالىستى دىزساختار نانوكامپوز

جدول ۲: ثوابت سرعت حاصل از تطبيق مدل سينتيكي شبه درجه اول براي عملكرد فوتوكاتاليستي نانوكامپوزيتها

دقت خطیسازی (R ²)	ثایت سرعت (k) یرحسب ۱۰ ^۴ × min ⁻¹	نمونه
+/97	۶	كلوئيد فاقد فوتوكاتاليست
۰/۹۵	110	كلوئيد حاوى فوتوكاتاليست ZnV2O6/rGO

rGO/ZnV_2O_6 فوتوكاتاليست (۲(۳

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نانوکامپوزیت تهیه شده، شامل ذرات کروی O_2O_2 در تماس با صفحات گرافنی در شکل ۵ آورده شده است. همانطور که مشخص است در این نمونه، صفحات کربنی با ابعاد بسیار بزرگتر در مقایسه با نانوساختارهای فوتوکاتالیستی، توانستهاند بعنوان بستری مناسب این ذرات را در بر گیرند. پیشبینی می شود که بواسطه حضور این صفحات دوبعدی، فرآیند انتقال بار در سازوکارهای فوتوکاتالیستی راحت تر صورت یذیرد.

همچنین جهت آنالیز عنصری نانوکامپوزیتها، از طیفنگار پاشندگی انرژی اشعه ایکس بهره گرفته شد. در شکل ۶۰ طیف EDS در کنار توزیع عناصر مختلف موجود در کامپوزیت /₂O₂O₂ rGO، نمایش داده شده است. براساس نتایج بدست آمده، حضور هر چهار عنصر روی، وانادیوم، اکسیژن و کربن با میانگین درصد اتمی به ترتیب ۸/۰۳ /۱۸/۵۷ و ۲۱/۲۶ تایید می شود که این نسبتها به مقادیر استوکیومتری در این فوتوکاتالیست نزدیک است. همچنین توزیع همگن عناصر مختلف در این نمونه مشهود به نظر می رسد.



شکل ٦: نتايج مربوط به أزمون EDS برای نانوکامپوزيتهای ZnV20/rGO

www.SID.i



شکل ۷: فعالیت فوتوکاتالیستی ZnV₂O₆/rGO (الف) و سینتیک واکنش تخریب ماده رنگزا (ب) برای نمونههای مختلف

در نهایت به منظور ارزیابی عملکرد فوتو کاتالیستی نانو کامپوزیتهای تهیه شده، مجددا از آزمون تخریب ماده رنگزای رودآمین B تحت پرتودهی استفاده شد. شکل ۷ فعالیت فوتو کاتالیستی و سینتیک واکنش تخریب ماده رنگزا را در دو محلول فاقد فوتو کاتالیست و مینتیک و حاوی نانو کامپوزیتهای فوتو کاتالیستی Q_0/rGO نشان می دهد؛ پس از گذشت دو ساعت، میزان تخریب ماده رنگزا به در غیاب 7GO رسیده است که در مقایسه با عملکرد همین فوتو کاتالیست را کا و را این رو NOV رسیده است که در مقایسه با عملکرد همین فوتو کاتالیست فوتو کاتالیست فوتو کاتالیست ماده رنگزا به در غیاب 7GO رسیده است که در مقایسه با عملکرد همین فوتو کاتالیست فوتو کاتالیست موتو کاتالیست موتو کاتالیست می دهد؛ پس از گذشت دو ساعت، میزان تخریب ماده رنگزا به در غیاب 7GO رسیده است که در مقایسه با عملکرد همین فوتو کاتالیست فوتو کاتالیست موتو کاتالیست موتو کاتالیست فوتو کاتالیست موتو کاتالیست موتو کاتالیست موتو کاتالیست به وجود آمده در فوتو کاتالیست بکاهند که این امر در نهایت به وجود آمده در فوتو کاتالیستی نانو کامپوزیتهای برپایه J_0 رودایش عملکرد فوتو کاتالیست بکاهند که این امر در نهایت به افزایش عملکرد فوتو کاتالیست مده دا ز این رو کارون از می رود آمده در فوتو کاتالیست بکاهند که این امر در نهایت به افزایش عملکرد فوتو کاتالیست بکاهند که این امر در نهایت به افزایش عملکرد فوتو کاتالیست مانو کامپوزیتهای برپایه J_0

٤) نتيجه گيرى

بطور خلاصه، در این تحقیق یک سامانه کامپوزیتی از اختلاط فیزیکی فوتوکاتالیستهای O_2O_6 و اکسید گرافن احیا شده ساخته شد. پس از تهیه پیشساز $2nV_2O_6$ اکسید گرافن احیا شده (بعنوان یکی از روشهای مرسوم شیمی تَر)، شرایط فرآیند تکلیس برای این نیمهرسانا بهینه شد. از سوی دیگر، نانوصفحات اکسید گرافن به روش همرسوبی ساختار 2qرافن به روش هامرز بهبود یافته آماده شدند و به منظور بازآرایی ساختار 2qدر آنها در یک فرآیند دومرحلهای احیا شدند. در روش آسکوربیک و سپس به روش حرارتی احیا گردید. نانوکامپوزیتهای اسید اختار 2qرافن به روش مامرز بهبود یافته آماده شدند و به منظور بازآرایی اختار 2qدر آنها در یک فرآیند دومرحلهای احیا شدند. در روش آسکوربیک و سپس به روش حرارتی احیا گردید. نانوکامپوزیتهای فوتوکاتالیستی TOV_2O₆/rGO نیز از طریق اختلاط OG با نانوساختارهای عملکرد فوتوکاتالیستی نمونههای بدست آمده حاکی از ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیستی نمونههای بدست آمده حاکی از ارزیابی قدرت قابل قبول نانوذرات $2nV_2O_6$ به دلیل گاف انرژی مناسب این نیمهرسانا در تخریب ماده رنگزای رودآمین B است. بعلاوه

پس از گذشت دو ساعت، میزان تخریب ماده رنگزا برای نمونه حاوی سامانه نانوکامپوزیتی به ۲۱% رسیده است که در مقایسه با عملکرد همین فوتوکاتالیست در غیاب rGO، رشدی معادل ۲۷% درصد نشان میدهد. از این رو انتظار میرود تا صفحات کربنی با فراهم نمودن شرایطی که در آن فرآیندهای به دام انداختن الکترون و انتقال آنها تسهیل میشود، نرخ بازترکیب اکسایتونهای به وجود آمده تحت پرتودهی را کاهش داده که این موضوع ارتقای عملکرد فوتوکاتالیستی سامانه کامپوزیتی را به همراه داشته است. goire, Mn2V2O7: an earth abundant light absorber for solar water splitting, Adv Energy Mater. 5 (2015) 1401840-1401846.

[16] J.A. Seabold, N.R. Neale, All first row transition metal oxide photoanode for water splitting, Chem. Mater. 27 (2015) 1005-1013.
[17] L. Sun, Y. Wang, F. Raziq, Y. Qu, L. Bai, L. Jing, Enhanced photoelectrochemical activities for water oxidation and phenol degradation on WO3 nanoplates by transferring electrons and trapping holes, Sci. Rep. 7 (2017) 1303-1310.

[18] Yingfei Hu, Yao Su, Huiting Huang, Qinfeng Qian, Zhongjie Guan, "Enhancement of Photoelectrochemical Performance in Water Oxidation over Bismuth Vanadate Photoanodes by Incorporation with Reduced Graphene Oxide," Chemcatchem, vol. 7, pp. 2979-2985, 2015.

[19] J.K. Meng, Y. Cao, Y. Suo, Y.S. Liu, J.M. Zhang, X.C. Zheng, Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Performance of Amorphous SiO2 Nanospheres/Graphene Composites, Electrochim. Acta, 176 (2015) 1001-1009.

[20] Y. Sun, C. Li, L. Wang, Y. Wang, X. Ma, P. Ma, M. Song, Ultralong monoclinic ZnV2O6 nanowires: their shape-controlled synthesis, new growth mechanism, and highly reversible lithium storage in lithium-ion batteries, RSC Adv. 2 (2012) 8110-8115.

[21] A. Senthamizhan, B. Balusamy, Z. Aytac, T. Uyar, Grain boundary engineering in electrospun ZnO nanostructures as promising photocatalysts, CrystEngComm 18 (2016) 6341-6351.

[22] Z. Chen, H. Dinh, E. Miller, Photoelectrochemical water splitting, Springer-Verlag New York 2013.

[23] S. Liu, J. Tian, L.Wang, Y. Luo and X. Sun, One-pot synthesis of CuO nanoflower-decorated reduced graphene oxide and its application to photocatalytic degradation of dyes, Catal. Sci. Technol. 2 (2012) 339-344.

[24] P. Hu, J. Niu, M. Yu, S.Y. Lin, Facile Solvothermal Synthesis of Reduced Graphene Oxide-BiPO4 Nanocomposite with Enhanced Photocatalytic Activity, Chinese J Anal. Chem. 45 (2017) 357-362.

٥) مراجع

[1] A. Salama, A. Mohamed, N.M. Aboamera, T.A. Osman, A. Khattab, Photocatalytic degradation of organic dyes using composite nanofibers under UV irradiation, Appl. Nanosci. 8 (2018) 155-161.

[2] S. Thirumalairajan, K. Girija, V.R. Mastelaro, N. Ponpandian, Photocatalytic degradation of organic dyes under visible light irradiation by floral-like LaFeO3 nanostructures comprised of nanosheet petals, New J. Chem. 38 (2014) 5480-5490.

[3] L. Zhao, X.F. Chen, X. C. Wang, Y. J. Zhang, W. Wei, Y. H. Sun, M. Antonietti, M.M. Titirici, One-Step solvothermal synthesis of a Carbon-TiO₂ dyade structure effectively promoting visible-light photocatalysis, Adv. Mater. 22 (2010) 3317-3321.

[4] Y. Liu, Hydrothermal synthesis of TiO2-RGO composites and their improved photocatalytic activity in visible light, RSC Adv.4 (2014) 36040-36045.

[5] K. Sivula, F. Le Formal, M. Gratzel, Solar water splitting: progress using hematite (α -Fe2O3) photoelectrodes, ChemSusChem 4 (2011) 432-449.

[6] F.F. Abdi, T.J. Savenije, M.M. May, B. Dam, R. van de Krol, The Origin of Slow Carrier Transport in BiVO4 Thin Film Photoanodes: A Time-Resolved Microwave Conductivity Study, J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013) 2752-2757.

[7] F.M. Pesci, A.J. Cowan, B.D. Alexander, J.R. Durrant, D.R. Klug, Charge Carrier Dynamics on Mesoporous WO3 during Water Splitting, J. Phys. Chem. Lett. 2, (2011) 1900-1903.

[8] J. Gan, X. Lu, B.B. Rajeeva, R. Menz, Y. Tong, Y. Zheng, Efficient Photoelectrochemical Water Oxidation over Hydrogen-Reduced Nanoporous BiVO4 with Ni-Bi Electrocatalyst, ChemElectroChem. 2 (2015) 1385-1395.

[9] T. Kako, X. Meng, J. Ye, Solid-base loaded WO3 photocatalyst for decomposition of harmful organics under visible light irradiation, APL Mater. 3 (2015) 104411.

[10] J. Zhang, Y. Huang, L. Jin, F. Rosei, F. Vetrone, J.P. Claverie, Efficient Upconverting Multiferroic Core@Shell Photocatalysts: Visible-to-Near-Infrared Photon Harvesting, ACS Appl. Mater. Inter., 9 (2017) 8142-8150.

[11] T. Savio J. A. Moniz, Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting: a critical review, Energy Environ. Sci. 8 (2015) 731-759.

[12] T. Chaoran Jiang, Photoelectrochemical devices for solar water splitting: materials and challenges, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 4645-4660.

[13] M. Xiaobo Chen, Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, Chem. Rev. 110 (2010) 6503–6570.

[14] H.X. Dang, A.J.E. Rettie, C.B. Mullins, Visible-Light-Active NiV2O6 Films for Photoelectrochemical Water Oxidation, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 14524-14531.

[15] Q. Yan, G. Li, P.F. Newhouse, J. Yu, K.A. Persson, J.M. Gre-