

«مقاله پژوهشی»

سنتر و مشخصه یابی فوتوکاتالیست مغناطیسی (GTF) rGO-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>نازنین مروت نژاد<sup>۱</sup>، هدی حکمت آرا<sup>۱</sup>، جمیله سیدی زدی<sup>۳\*</sup>

۱. کارشناسی ارشد، فیزیک حالت جامد، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان

۲. استادیار، فیزیک، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان

۳. دانشیار، فیزیک، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۳۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۱۶

Synthesis and Characterization of rGO-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(GTF) Magnetic PhotocatalystN. Morovatnejad<sup>1</sup>, H. Hekmatara<sup>2</sup>, J. Seyedyazdi<sup>3\*</sup>

1. MS.c. of Solid State Physics, Vali-e-Asr University of Rafsanjan

2. Assistant Professor, Physics, Vali-e-Asr University of Rafsanjan

3. Associate Professor, Physics, Vali-e-Asr University of Rafsanjan

Received: 2020/07/21 Accepted: 2020/09/06

## Abstract

In this study, iron-oxide (magnetite) synthesized by co-precipitation method and binary TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and ternary rGO-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites (called GTF) prepared by hydrothermal method. Crystal structure and bonds, studied by X-ray diffraction (XRD) and FTIR analysis, respectively. The morphology of samples was studied by SEM. The average size of nanoparticles estimated ~12.3 nm and saturation magnetization of nanocomposites obtained by VSM, was 40.26 emu/g. The photocatalytic activity of synthesized nanocomposites determined by degradation of methyl orange under UV light irradiation. The ternary nanocomposites showed ~98.7 % degradation of methyl orange which has a remarkable improvement compared to TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> binary nanocomposites with 84 % degradation.

## Keywords

Reduced Graphene Oxide, Iron Oxide, Nanocomposites, Photocatalytic Activity.

## چکیده

در این پژوهش نانوذرات اکسید آهن (مگنتیت) به روش هم‌رسوبی و نانوکامپوزیت دوتایی TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و در نهایت نانوکامپوزیت سه‌تایی rGO-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> که با GTF نام‌گذاری می‌گردد، به روش هیدروترمال سنتز شدند ساختار بلوری و پیوندهای موجود در نانوکامپوزیت‌ها به ترتیب با استفاده از آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD) و آنالیز فوریه فروسرخ (FTIR) مورد مطالعه قرار گرفتند. ریختشناسی نمونه‌ها به وسیله تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. اندازه میانگین بلورک‌های نانوکامپوزیت در حدود ۱۲٫۳ نانومتر و مغناطش اشباع نمونه با استفاده از آنالیز VSM، برابر با ۴۰٫۲۶ emu/g به دست آمده است. فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌ها از تخریب رنگ متیل نارنجی در نمونه تحت تابش فرابنفش مشخص شد. درصد تخریب متیل نارنجی از نتایج به دست آمده برای نانوکامپوزیت سه‌تایی GTF برابر ۹۸٫۷٪ محاسبه شد که نسبت به نانوکامپوزیت دوتایی TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> با درصد تخریب ۸۴٪ بهبود قابل توجهی داشته است.

## واژگان کلیدی

اکسید گرافن کاهش یافته، اکسید آهن، نانوکامپوزیت، فعالیت فوتوکاتالیستی.

## مقدمه

هایپرترمی مغناطیسی، جداسازی سلول و تشخیص DNA استفاده می‌شود [۶].

در سال ۱۸۵۹، بنجامین برودی، شیمی‌دان بریتانیایی، یک ساختار بسیار لایه‌ای را با کاهش درجه حرارت اکسید گرافیت در واکنش گرافیت با کلرات پتاسیم و نیتریک اسید تهیه کرد و منجر به تشکیل یک سوسپانسیون بلورین اکسیدگرافن شد. این اکسیدگرافن پس از آن به صورت یک ورقه مجزا جدا شد که به نام گرافن شناخته می‌شود.

گرافن یک ماده کربنی خالص دو بعدی است که دارای شبکه شش گوشه با هیبریداسیون  $sp^2$  است. گرافن نازک‌ترین و در عین حال مستحکم‌ترین ماده‌ای است که تاکنون شناخته شده است. گرافن به دلیل داشتن خواص فوق‌العاده در رسانندگی الکتریکی و گرمایی و خواص اپتیکی، تحرک‌پذیری بسیار بالای حامل‌های بار، بسیار سبک بودن، استحکام کششی بالا، انعطاف‌پذیری، مساحت سطحی ویژه بالا، استحکام مکانیکی زیاد یا مدول یانگ بالا (دویست برابر مستحکم‌تر از فولاد)، به ماده‌ای منحصر به فرد تبدیل شده است. بسیاری از این ویژگی‌ها از این حقیقت ناشی می‌شوند که گرافن نیم‌رسانایی با گاف نواری صفر بین نوارهای ظرفیت و رسانش است. نتیجه مهمی که از اتصال نوارها به یکدیگر به دست می‌آید، این است که الکترون‌ها از گرافن با سرعت‌های بالا عبور می‌کنند و این به این معنی است که گرافن می‌تواند در ساخت قطعات الکترونیکی با سرعت بالا بسیار مؤثر باشد [۷-۱۰]. حامل‌های بار از  $TiO_2$  به راحتی به گرافن منتقل می‌شوند، که در نتیجه منجر به کاهش احتمال بازترکیب الکترون-حفره و افزایش واکنش اکسیداسیون می‌شود؛ بنابراین انتظار می‌رود که ترکیب ساختاری  $TiO_2$  و گرافن عملکرد فوتوکاتالیستی بسیار خوبی برای تخریب آلاینده‌های آلی داشته باشد [۱۱].

مشخصه‌یابی نانوترکیب  $rGO/TiO_2/Fe_3O_4$ 

آلودگی آب یک مشکل بزرگ جهانی است. برآورده شده است که حدود ده تا پانزده درصد رنگ‌های آلی در آب‌ها تخلیه می‌شوند که منجر به تأثیر نامطلوب شدید بر سلامت عمومی و محیط زیست شده‌اند.

استفاده از فرآیند فوتوکاتالیستی به عنوان روشی ساده و کم هزینه با بازده بالا برای تخریب رنگ‌ها مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. در این زمینه، نخستین بار از نیم رساناهایی از قبیل  $TiO_2$  و  $ZnO$  بدین منظور استفاده شده است. تعدادی از فوتوکاتالیست‌های دوتایی شامل مواد

دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) نیم‌رسانای نوع n است و دارای سه ساختار آاناتاز، بروکایت و روتایل است که فاز آاناتاز به علت فعالیت نوری بالا، مناسب‌ترین فاز برای فعالیت‌های فوتوکاتالیستی است [۱].  $TiO_2$  به دلیل مزایایی مانند قدرت اکسیدکنندگی بالا، قیمت ارزان، فراوانی، پایداری مطلوب در برابر عوامل شیمیایی، غیرسمی بودن، گاف نواری گسترده و ضریب شکست بالا مورد توجه فراوان قرار گرفته است و امیدوارکننده‌ترین ماده برای کاربردهای فوتوکاتالیستی مانند تصفیه آلاینده‌ها است [۱،۲].

گاف نواری وسیع ( $3.2 eV$   $TiO_2$ ) و بازترکیب سریع ذاتی الکترون-حفره‌های برانگیخته نوری در آن چالش بزرگی برای دستیابی به کارایی فوتوکاتالیستی بالاتر و محدود کننده در کاربرد آن ( $TiO_2$ ) در مقیاس بزرگ است. آلیاژ  $TiO_2$  (با فلزات کاتیونی یا آنیونی) و سپس اتصال آن با نیم‌رساناهای دیگر، از روش‌های معمول برای غلبه بر محدودیت‌های  $TiO_2$  خالص است [۳].

ریخت‌شناسی  $TiO_2$  بیشتر شامل نانوساختارهایی مانند نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها، نانوذرات و ساختارهای توخالی (نانومتخلخل) است. مواد نانومتخلخل دارای حفره‌هایی در ابعاد نانو هستند و حجم زیادی از ساختار آن‌ها را فضای خالی تشکیل می‌دهد. نسبت سطح به حجم (سطح ویژه) بسیار زیاد، نفوذپذیری (تراوایی) زیاد، گزینش‌پذیری مطلوب و مقاومت گرمایی و صوتی، از خواص مهم آنها به شمار می‌آید که با توجه به ویژگی‌های ساختاری، به عنوان تبادل‌گر یونی، جداساز، کاتالیزور و حسگر مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴-۵].

از میان مواد مغناطیسی، نانوذرات مغناطیسی با توجه به ویژگی‌های منحصر به فردشان اهمیت ویژه‌ای در کاربردهای مدرن مانند علوم زیست-پزشکی پیدا کرده‌اند. نانوذرات اکسید آهن که به عنوان یکی از ترکیبات معمول برای این کاربرد شناخته می‌شوند، می‌توانند در سه نوع طبیعی مانند هماتیت، مگنیتیت و مگنیتیت تشکیل شوند. با این که تمام این فرم‌ها دارای خواص امیدوارکننده‌ای مانند سازگاری زیستی، سمیت نسبتاً کم در بدن انسان، حساسیت کم نسبت به اکسیداسیون، ثبات بیشتر در پاسخ مغناطیسی، امکان انتقال به اندازه ذرات بزرگ‌تر و کاهش سهولت روند سنتز هستند، اما نانوذرات مگنیتیت رفتارهای مناسب‌تری دارند. از نانوذرات مگنیتیت در تحویل هدفمند دارو، عامل کنتراست در MRI،

## روش‌های تجربی

برای تهیه نانوترکیب اکسیدگرافن کاهش یافته/دی‌اکسیدتیتانیوم/اکسید آهن، ابتدا اکسیدگرافن در آب دیونیزه دیسپرس می‌شود و تحت گاز نیتروژن قرار می‌گیرد. برای تهیه محلول دوم،  $\text{FeCl}_2$ ،  $\text{FeCl}_3$  و آب با یکدیگر مخلوط و به محلول اول اضافه می‌شود و چندین ساعت تحت گاز نیتروژن قرار می‌گیرد. محلول ۱/۵ مولار آمونیاک به محلول حاصل افزوده می‌شود و در حدود دو ساعت تحت دما هم می‌خورد. محلول را سه مرتبه شستشو می‌دهیم و مقداری از محلول آبی یک مولار  $\text{NaOH}$  به آن اضافه می‌کنیم تا pH آن برابر دوازده شود. سپس محلول را شستشو می‌دهیم تا خنثی شود. به رسوب حاصل محلولی شامل اتانول، تیتانیوم بوتوکساید و اسید سولفوریک اضافه می‌شود و تحت رفلاکس در دمای هشتاد درجه سلسیوس و به مدت دوازده ساعت قرار می‌دهیم؛ سپس محلول شستشو داده می‌شود تا خنثی شود؛ آنگاه به آن آب و  $\text{DMF}$  اضافه می‌کنیم و به مدت بیست ساعت در دمای دویست درجه سلسیوس در اتوکلاو قرار می‌دهیم و پس از آن سه مرتبه شستشو داده و در نهایت خشک می‌شود.

## آزمایش فوتوکاتالیستی بر اساس تخریب رنگ متیل

## نارنجی

ابتدا ۰/۰۰۲ گرم از رنگ متیل نارنجی در ۶۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شده و مقدار ۰/۰۰۱ گرم از ماده مورد نظر (نانوکامپوزیت سه‌تایی) درون ده میلی لیتر از محلول ریخته و درون دستگاه فراصوت قرار داده می‌شود؛ سپس ده میلی لیتر از ماده حل شده در متیل نارنجی به پنجاه میلی لیتر رنگ ساخته شده، افزوده و برای مدتی در تاریکی هم زده می‌شود؛ سپس دو میلی لیتر از آن به عنوان نمونه اولیه برداشته می‌شود. پس از آن، نمونه زیر لامپ فرابنفش قرار گرفته و هر ده دقیقه به میزان دو میلی لیتر از آن برداشته می‌شود و از نمونه‌ها طیف جذبی گرفته می‌شود.

## یافته‌ها

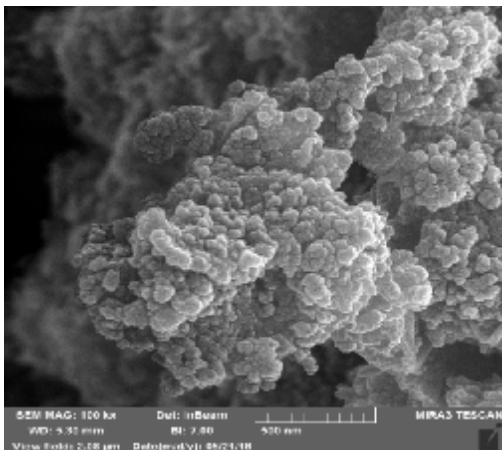
## آنالیز FT-IR

شکل ۱، آنالیز FT-IR مربوط به نانوترکیب سنتز شده  $\text{rGO/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  را نشان می‌دهد که در آن، قله موجود در  $3449 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-

مغناطیسی پوشش داده شده با تیتانیا، تکه‌های توخالی  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  و نانوترکیب‌های  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  به منظور تحقق یافتن رویکرد فوتوکاتالیستی با استفاده از خواص مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  توسعه یافتند. با این حال، این ترکیب‌های دوتایی همیشه پس از استفاده چندگانه، احتمالاً به دلیل بی‌ثباتی شیمیایی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ناشی از الکترون‌های تولید شده از  $\text{TiO}_2$  به وسیله تابش نور، کارایی فوتوکاتالیستی را به شدت کاهش می‌دادند. به تازگی، پژوهشگران چندین راه را برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیست‌هایی مانند  $\text{TiO}_2$  پوشش داده شده با کربن، نانوکامپوزیت‌های کربن- $\text{TiO}_2$  و نانوکامپوزیت‌های گرافن- $\text{TiO}_2$  ایجاد کرده‌اند که در میان آنها نانوکامپوزیت‌های گرافن- $\text{TiO}_2$  فعالیت فوق العاده‌ای نشان داده‌اند. در نانوکامپوزیت گرافن- $\text{TiO}_2$ ، گرافن به عنوان یک گیرنده کارآمد برای الکترون‌های تولید شده به وسیله فوتون‌ها پیشنهاد شده است؛ بنابراین این امر به طور قابل توجهی منجر به کاهش بازترکیب الکترون-حفره و افزایش سرعت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  خالص است. برای کاربردهای عملی، نانوکامپوزیت گرافن- $\text{TiO}_2$  تجدیدپذیر نیست. با این حال، کامپوزیت‌های چندگانه زیادی مبتنی بر گرافن پیشنهاد شده است، اما به دلیل مشکلات در کنترل دقیق پارامترها، سنتز برخی از آنها، بسیار مشکل است. افزون بر این، وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مختلف مانند کربوکسیل‌ها، اپوکسیدها و الکل‌ها بر روی گرافن به علت کاهش ناقص GO در روش هیدروترمال، ظرفیت جذب عالی گرافن را به وجود می‌آورد که به حذف رنگ‌های آلی کمک می‌کند [۱۲]. در نانوکامپوزیت سنتز شده در این پژوهش (گرافن-دی‌اکسیدتیتانیوم - مگنتیت که به صورت GTF نام‌گذاری شده است)، نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به عنوان یک فوتوکاتالیست نیم‌رسانا برای تخریب رنگ، صفحات گرافن به عنوان یک مسیر الکترونی مؤثر برای جلوگیری از بازترکیب حامل‌های بار در  $\text{TiO}_2$  و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی آن و نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به عنوان عامل مغناطیسی برای جداسازی آسان فوتوکاتالیست از روش مغناطیسی به کار می‌روند. نانوکامپوزیت GTF دوام بیشتری را برای واکنش فوتوکاتالیستی پی در پی نسبت به نانوکامپوزیت دوتایی  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  نشان می‌دهد. افزون بر این، GTF قادر به تخریب مخلوطی از رنگ‌های مختلف نیز است.

**تصویر SEM و آنالیز EDS**

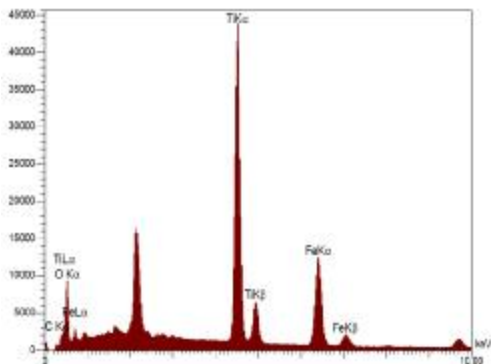
ریخت‌شناسی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام گرفت. شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوکامپوزیت سنتز شده را نشان می‌دهد. ورقه‌های نامنظم و انباشته اکسید گرافن کاهش یافته که نانوذرات تیتانیا و مگنیت بر



شکل ۳. تصویر SEM مربوط به نانوکامپوزیت GTF

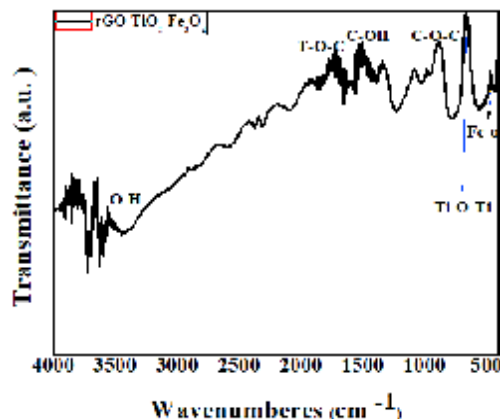
روی آن توزیع شده‌اند. اندازه نسبتاً یکسان نانوذرات و توزیع یکنواخت آنها بر روی لایه‌های اکسید گرافن کاهش یافته کاملاً مشهود و قابل توجه است.

جهت تشخیص نوع و درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده نمونه از آنالیز EDX استفاده شد که در شکل ۴ آمده است و تأیید کننده‌ای است که ناخالصی در نمونه وجود ندارد.



شکل ۴. آنالیز EDS مربوط به نانوکامپوزیت GTF

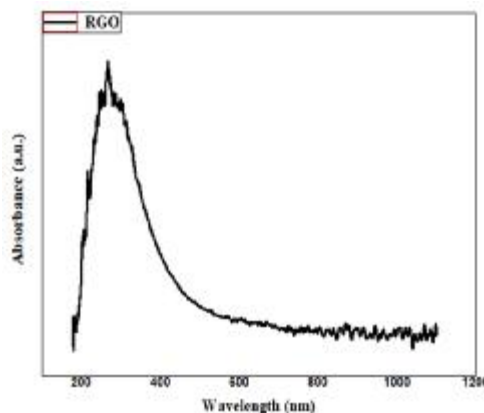
H، قله  $1621/6\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند Ti-O-C، قله  $1382\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C-OH، قله  $1033\text{ cm}^{-1}$  و  $1151/3\text{ cm}^{-1}$  به پیوند C-O-C، قله‌های  $571/5\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O، قله  $444/3\text{ cm}^{-1}$  و قله  $444/3\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند Ti-O-Ti است که سنتز موفقیت‌آمیز نانوترکیب سه تایی GTF را اثبات می‌کند [۱۳،۱۴].



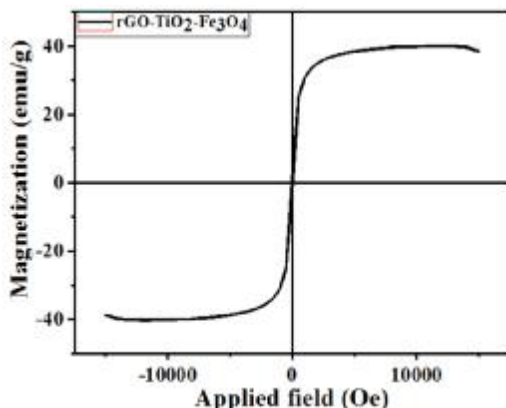
شکل ۱. آنالیز FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت GTF

**آنالیز UV-vis مربوط به rGO**

شکل ۲ آنالیز UV-vis مربوط به اکسید گرافن کاهش یافته را نشان می‌دهد که از قله جذبی ظاهر شده در ۲۷۰ نانومتر تأیید می‌شود.



شکل ۲. آنالیز UV-vis مربوط به اکسید گرافن کاهش یافته

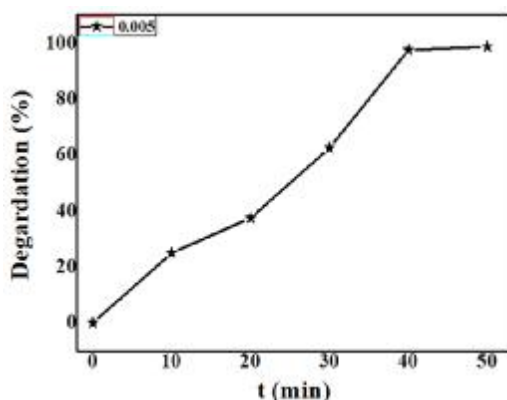


شکل ۶. آنالیز VSM مربوط به نانوکامپوزیت GTF

#### بررسی اثر فوتوکاتالیستی

در شکل ۷ تا ۱۰، فعالیت فوتوکاتالیستی نانوترکیب GTF بر اساس تخریب رنگ متیل نارنجی در مدت زمان پنجاه دقیقه تحت تابش پرتوی فرابنفش به دست آمده است. درصد تخریب رنگ متیل نارنجی برای نانوترکیب با غلظت ۰/۰۰۵ محاسبه شده است.

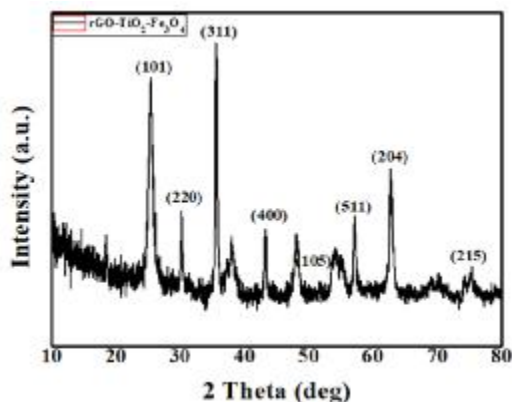
شکل ۷ میزان تخریب رنگ متیل نارنجی را برای غلظت ۰/۰۰۵ بر حسب زمان نشان می‌دهد. ادامه مطالعات ما نشان داد که با افزایش میزان فوتوکاتالیست، فقط سرعت واکنش افزایش می‌یابد، ولی بازده تخریب برای مقادیر مختلف فوتوکاتالیست تقریباً یکسان است. این نتیجه نشان می‌دهد کمترین میزان فوتوکاتالیست توانایی جذب و تخریب تمام مولکول‌های رنگ متیل نارنجی را داشته است.



شکل ۷. عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت سنتز شده بر اساس تخریب رنگ متیل نارنجی بر حسب زمان

#### آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD)

شکل ۵ آنالیز XRD مربوط به نانوکامپوزیت GTF را نشان می‌دهد.

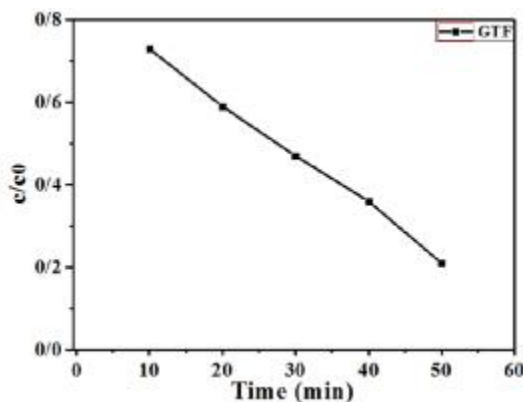


شکل ۵. الگوی XRD مربوط به نانوکامپوزیت GTF

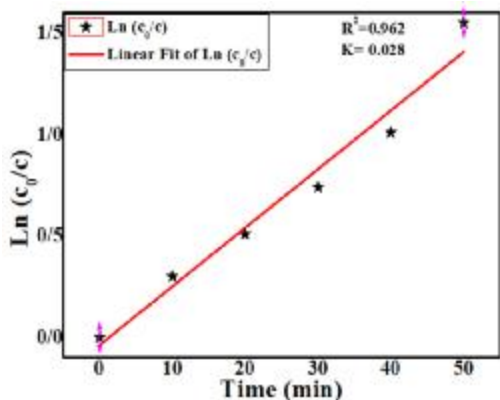
زوایای پراش برای نانوترکیب GTF سنتز شده برابر با ۳۰، ۳۵، ۴۳، ۵۷° و ۶۲ است که به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۱۰۵)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۲۲۰) و مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  بوده و زوایای ۵۳، ۶۲ و ۶۹ در صفحات (۱۰۵)، (۲۰۴) و (۲۲۰) مربوط به فاز آناتاز  $\text{TiO}_2$  است. اندازه میانگین بلورک‌ها برای نانوکامپوزیت برابر ۱۲/۳ نانومتر به دست آمده است [۱۵].

#### آنالیز VSM

آنالیز VSM نانوذرات در شکل ۶ مشاهده می‌شود. حلقه پسماند به دست آمده در دمای اتاق با اعمال میدان مغناطیسی ۱۵۰۰۰ تا -۱۵۰۰۰ اورستد، مربوط به نانوکامپوزیت سه تایی، متقارن و با اشباع مغناطیسی  $40.26 \text{ emu/g}$  است که کمتر از مقدار مربوط به نانوذرات مگنتیت ( $\sim 80 \text{ emu/g}$ ) و همچنین کمتر از مقدار اشباع مغناطیسی  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  ( $78.86 \text{ emu/g}$ ) است که نشان دهنده اضافه شدن گرافن در ساختار است [۱۶].



شکل ۹. عملکرد فوتوکاتالیستی GTF برای تخریب رنگ متیل نارنجی تحت تابش فرابنفش C/C<sub>0</sub>: بر حسب زمان

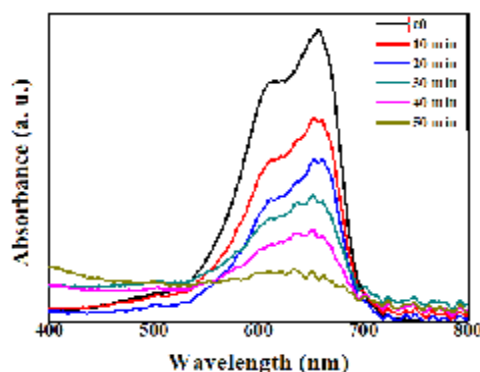


شکل ۱۰. تغییرات Ln(c<sub>0</sub>/c) نانوکامپوزیت سه تایی بر حسب زمان

### بحث و نتیجه گیری

در این پژوهش نانوذرات اکسید آهن به روش هم‌رسوبی، اکسیدگرافن کاهش یافته (rGO) با روش هامرز بهبود یافته و نانوکامپوزیت سه تایی GTF، متشکل از اکسید گرافن کاهش یافته، اکسید آهن و دی اکسیدتیتانیوم با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شدند. مشخصه‌یابی جهت شناسایی محصولات سنتز شده با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرسوخ (FT-IR) و VSM انجام گرفتند. آنالیز XRD در نانوترکیب سه تایی، فاز آنازای TiO<sub>2</sub> را تایید می‌کند. همچنین در آنالیز UV-vis وجود قله در ۲۷۰ نانومتر تاییدکننده سنتز موفق اکسیدگرافن کاهش یافته (rGO) است. آنالیز FT-IR نانوکامپوزیت، نشان دهنده تشکیل پیوندهای Fe-O، Fe-O-Ti، Ti-O-Ti و C=O در نانوکامپوزیت است که وجود دی اکسید تیتانیوم، اکسید

شکل ۸ تغییرات شدت قله جذب مشخصه متیل نارنجی در حضور فوتوکاتالیست تحت تابش نور فرابنفش را نشان می‌دهد. فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت با تخریب رنگ متیل نارنجی در زیر نور فرابنفش در طول موج ۶۴۹ نانومتر به مدت پنجاه دقیقه به دست آمد. کاهش شدت قله جذب رنگ متیل نارنجی به دلیل کاهش غلظت آن در محلول بر اساس واکنش تخریب است که به دو دلیل اتفاق می‌افتد: اول جذب به وسیله گرافن و دوم تخریب فوتوکاتالیستی آن به وسیله [۷TiO<sub>2</sub>].



شکل ۸. فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت سنتز شده سه تایی با تخریب رنگ متیل نارنجی تحت تابش فرابنفش بر حسب زمان: تغییر در بیشینه مقدار جذب رنگ متیل نارنجی (مربوط به طول موج ۶۴۹ نانومتر) است

شکل ۹، تغییرات غلظت (c/c<sub>0</sub>) را با گذشت زمان (تحت تابش فرابنفش) نشان می‌دهد که c<sub>0</sub> غلظت اولیه است.

شکل ۱۰، تغییرات غلظت Ln(c<sub>0</sub>/c) را بر حسب زمان نشان می‌دهد که معرف آهنگ تخریب رنگ است. به طور کلی، رنگ متیل نارنجی در GTF، بعد از پنجاه دقیقه تابش فرابنفش تقریباً به طور کامل تخریب شده است. از آنجا که کاهش غلظت رنگ متیل نارنجی در محلول آبی نانوکامپوزیت مبتنی بر دو عامل جذب به وسیله گرافن و تخریب فوتوکاتالیستی به وسیله TiO<sub>2</sub> است، می‌توان نتیجه گرفت که نانوکامپوزیت سه تایی، متشکل از گرافن و دی اکسیدتیتانیوم در مدت زمانی کوتاه می‌تواند مولکول‌های رنگ متیل نارنجی (آلودگی‌های آلی) را تخریب کند. شکل ۷ نشان می‌دهد که شیب خط مربوط به نانوکامپوزیت سه تایی  $10^{-2} \times 0.28$  است که معرف آهنگ تخریب رنگ است.

از فوتوکاتالیست به حالت اشباع رسیده است. تغییرات Ln (c<sub>0</sub>/c) را بر حسب زمان نشان می‌دهد. رنگ متیل نارنجی در GTF، تقریباً به طور کامل تخریب شده است. آهنگ تخریب (شیب خط) مربوط به نانوکامپوزیت سه تایی min<sup>-1</sup> ۱۰<sup>-۲</sup> × ۰/۰۲۸ به دست آمده است. نتایج نشان می‌دهند که نانوترکیب سه تایی (گرافن- دی اکسیدتیتانیوم- مگنتیت، GTF)، با ۹۸/۲ درصد تخریب رنگ متیل نارنجی، فوتوکاتالیست نسبتاً ارزان و بسیار مناسبی برای تخریب رنگ‌های آلی است.

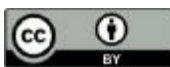
گرافن و همچنین اکسید آهن را تایید می‌کنند. پراش پرتوی ایکس نمونه نشان می‌دهد که اندازه میانگین بلورک‌های مربوط به نانوترکیب سه تایی GTF، ۱۲/۳ نانومتر است. نتایج آنالیز VSM نمونه برای بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نمونه نشان می‌دهد که این نانوکامپوزیت دارای خاصیت ابرپارامغناطیسی است. نتایج بررسی اثر فوتوکاتالیستی نمونه، نشان دهنده این امر است که استفاده از غلظت‌های بالاتر نانوترکیب سه تایی GTF، یعنی افزایش میزان فوتوکاتالیست، تأثیر چندانی در بازده تخریب رنگ متیل نارنجی ندارد؛ زیرا فرآیند جذب برای مقدار کمی

## References

- [1] B. A. Bregadiolli, S. L. Fernandes and C. F. de O. Graeff, "Easy and fast preparation of TiO<sub>2</sub>-based nanostructures using microwave assisted hydrothermal synthesis", Mater. Research, 20 (2017) 912-919.
- [2] S. Gupta & M. Tripathi, "A review on the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by solution route.", J.Chem., 10 (2012) 279-294.
- [3] W. Wang, K. Xiao, L. Zhu, Y. Yin, and Z. Wang, "Graphene oxide supported titanium dioxide & ferroferric oxide hybrid, a magnetically separable photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for tetracycline hydrochloride degradation.", RSC Adv., 7 (2017) 21287-21297.
- [4] B. A. Bregadiolli, S. L. Fernandes and C. F. D. O. Graeff, "Easy and fast preparation of TiO<sub>2</sub>-based nanostructures using microwave assisted hydrothermal synthesis", Mater. Res, 20, 912-919 (2017).
- [6] M. R. Ghazanfari, M.Kashefi, S. F. Shams and M. R. Jaafari, "Perspective of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles role in biomedical applications.", Biochem. Res. Int., 35 (2016) 7840161-7840193.
- [7] H. Shinohara and A. Tiwari, "Graphene: an introduction to the fundamentals and industrial applications.", Adv. Mater. Ser., 100 (2015) 1915-6106.
- [9] P. T. Yin, S. Shah, M. Chhowalla and K. B. Lee, "Design, synthesis, and characterization of graphene-nanoparticle hybrid materials for bioapplications.", Chem. Rev., 115 (2015) 2483-2531.
- [10] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner and G. G. Wallace, "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets.", Nat Nanotechnol, 3 (2008) 101-109.
- [11] P. Ma, W. Jiang, F. Wang, F. Li, P. Shen, M. M. Chen, Y. Wang, J. Liu, and P. Li, "Synthesis and photocatalytic property of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles supported by reduced graphene oxide sheets.", J. Alloys Compd., 578 (2013) 501-506.
- [12] X. Yang, W. Chen, J. Huang, , Y. Zhou, Y. Zhu and C. Li, "Rapid degradation of methylene blue in a novel heterogeneous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@rGO@ TiO<sub>2</sub>-catalyzed photo-Fenton system", Scientific reports, 5, 10632-10645 (2015).
- [13] J. W. Jusin, , M. Aziz, G. P. Sean and J. Jaafar, "Preparation and characterization of graphene-based magnetic hybrid nanocomposite.", Malaysian J Anal Sci, 20 (2016) 149-156.

- [14] H. Tian, C. Wan, X. Xue, X. Hu, and X. Wang, "Effective electron transfer pathway of the ternary TiO<sub>2</sub>/RGO/Ag nanocomposite with enhanced photocatalytic activity under visible light.", *Catalysts*, 7 (2017) 156-158.
- [15] Y. Yu, L. Yan, J. Cheng, and C. Jing, "Mechanistic insights into TiO<sub>2</sub> thickness in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>-GO composites for norfloxacin photodegradation.", *Chem. Eng. J.*, 325 (2017) 647-654.
- [16] M. A. Farghali, M. Al-Enizi and M. El Bahnasawy, "Graphene /magnetite nanocomposite for potential environmental application", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 529-537.
- [17] M. Darvishi, and J. Seyed-Yazdi, "Characterization and comparison of photocatalytic activities of prepared TiO<sub>2</sub>/graphene nanocomposites using titanium butoxide and TiO<sub>2</sub> via microwave irradiation method", *Mater. Res. Express*, 3 (2016) 085601-085609.

COPYRIGHTS



© 2022 by the authors. Licensee PNU, Tehran, Iran. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY4.0) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)