



سنتز و بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی نانوچندسازه سه تایی گرافن اکسید-سیلیکا/مگنتیت در حذف رنگ از پساب‌های صنعتی

فاطمه ابراهیمی تزنگی، جمیله سیدیزدی، سیده هدی حکمت‌آراء

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، کرمان

چکیده: با توسعه فناوری و گسترش استفاده از رنگ‌های صنعتی، امروزه آلودگی زیست محیطی به یک بحران عمومی تبدیل شده است. از میان روش‌های متفاوت روش فوتوکاتالیستی به دلیل اینکه روشی ساده، کم هزینه و مؤثر برای حذف آلاینده‌ها است، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. فوتوکاتالیستی بر پایه نانوچندسازه‌ها عامل مؤثری برای از بین بردن آلودگی‌های صنعتی است. در پژوهش حاضر ابتدا گرافن اکسید و سپس، نانوکامپوزیت گرافن اکسید-سیلیکا/مگنتیت در سه نسبت مختلف از درصد وزنی مگنتیت سنتز و پس از مشخصه‌یابی‌های ساختاری (XRD, UV-vis, VSM, FTIR, FESEM, EDS, TEM)، عملکرد آن‌ها به عنوان جاذبی مؤثر برای حذف رنگ متیلن آبی از محلول‌های آبی استفاده شد. نتایج نشان داد که چندسازه (۱:۳) گرافن اکسید-سیلیکا/مگنتیت بیشترین درصد تخریب برابر با ۹۴/۹۵٪ را در مقایسه با دو نانوکامپوزیت دیگر یعنی گرافن اکسید-سیلیکا/مگنتیت با نسبت‌های (۱:۲) و (۱:۱) به ترتیب با درصد تخریب‌های ۹۲/۵۲٪ و ۸۸/۴۶٪ از خود نشان داد. بنابراین، با افزایش سهم مگنتیت درصد تخریب رنگ متیلن آبی و در نتیجه کارایی فوتوکاتالیست افزایش می‌یابد.

واژگان کلیدی: گرافن اکسید، مگنتیت، سیلیکا، متیلن آبی، عملکرد فوتوکاتالیستی.

j.seyedyazdi@vru.ac.ir

عملکرد فوتوکاتالیست‌ها استفاده می‌شوند. گرافن اکسید، ورقه‌ای دو بعدی با ساختار لانه زنبوری، شامل گروه‌های عاملی هیدروکسیل و اپوکسی در سطح آن، که با ویژگی‌هایی چون هدایت الکتریکی بالا، سطح مقطع زیاد، شفافیت نوری و ... ورود واکنش‌دهنده‌ها به مراکز فعال واکنش را تسهیل می‌کند [۵-۷]. سیلیکا، یک ماده مزوحفره معمولی نامنظم است که بدلیل مساحت سطح ویژه، اندازه یکنواخت منافذ، ویژگی شیمیایی پایدار و مقاومت مکانیکی بالا در زمینه کاتالیستی، بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین، از سیلیکا برای جلوگیری از تجمع نانوذرات مغناطیسی در طول واکنش‌های فوتوکاتالیستی استفاده می‌شود [۸-۱۰].

نانوذرات مغناطیسی به طور گسترده‌ای برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. استفاده از ترکیب نانوذرات مغناطیسی و کاتالیست‌ها روش مؤثری برای جداسازی و بازیابی

۱- مقدمه

رنگ‌های آلی به طور گسترده‌ای در صنعت نساجی برای رنگرزی الیاف، چرم، کاغذ و ... استفاده می‌شود. همزمان با توسعه صنعت، آلودگی آب ناشی از رنگ‌های آلی به یک نگرانی عمومی تبدیل شده است. فاضلاب رنگ صنعتی، بدلیل سمیت زیاد، پایداری شیمیایی و تجزیه‌پذیری پایین، منبع مهم آلودگی آب است. همچنین، انتقال این فاضلاب‌های صنعتی به اکوسیستم، منجر به اختلال در آن و تهدید سلامت موجودات زنده به خصوص انسان‌ها می‌شود. تقاضای زیادی برای توسعه روش‌های مؤثر و سازگار با محیط زیست برای تشخیص و حذف سریع آلاینده‌های آلی وجود دارد. در این بین استفاده از فوتوکاتالیست‌های نیم‌رسانا مورد توجه قرار گرفته است [۱-۴]. مواد متشکل از کربن مانند نانولوله‌های کربنی، گرافن و مواد مبتنی بر آنها به طور گسترده‌ای در بهبود

کارایی نانومواد به دلیل میزان جذب بسیار بالا، روش تهیه آسان و هزینه کم در تهیه آنها، در فرآیند حذف رنگ، بسیار زیاد است. در این پژوهش، عملکرد فوتوکاتالیستی نانوجندسازه گرافن اکسید-سیلیکا/مگنتیت در تخریب رنگ متیلن آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

برای سنتز این ترکیب، ابتدا گرافن اکسید به روش هامرز اصلاح شده^۲ سنتز شد [۱۸]. برای سنتز مگنتیت، ابتدا ۰/۰۸ گرم از $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ را در یک بشر ریخته و به آن ۱۰۰ mL آب دو بار تقطیر افزوده و بر یک همزن مغناطیسی قرار داده و به مدت ۱۵ min هم می خورد. سپس، مخلوط را به بالون سه دهانه انتقال داده و در ادامه، $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ با نسبت مولی [۲:۱] $FeCl_3 \cdot 6H_2O:FeCl_2 \cdot 4H_2O$ به محلول تحت گاز N_2 و دمای $80^\circ C$ افزوده می شود. مخلوط ۳۰ min تحت همزن مغناطیسی هم زده می شود. سپس، ۸ mL از محلول غلیظ آمونیاک در ۴۰ mL آب دو بار تقطیر رقیق شده و به صورت قطره ای به مخلوط افزوده شد. پس از آن، مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای $80^\circ C$ هم زده شد. ذرات مگنتیت سیاه به دست آمده چندین بار با اتانول شسته شده، با یک آهنربا جدا شده و در خلأ در دمای $60^\circ C$ به مدت ۵ h خشک شدند [۱۹-۲۰]. شکل ۱، ستاپ آزمایش انجام شده را نشان می دهد.



شکل ۱: ستاپ آزمایش انجام شده.

۲-۱- سنتز گرافن اکسید-سیلیکا

فوتوکاتالیست با میدان مغناطیسی خارجی پس از تصفیه فاضلاب صنعتی است. این رویکرد از تجمع ذرات کاتالیست در طول بازیابی جلوگیری کرده و دوام کاتالیزورها را افزایش می دهد که دریچه جدیدی برای بازیابی آسان و مقرون به صرفه این نوع جاذبها پس از تصفیه، باز می کند. انتخاب چندسازه اکسید آهن/گرافن اکسید روشی غیرسمی، مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست برای حذف آلایندهها فراهم می کند. استفاده از اکسید آهن قرار گرفته بر روی ورقه های گرافن اکسید در فرایند فوتوکاتالیستی منجر به تخریب بیشتر آلاینده های آلی می شود [۱۱-۱۳].

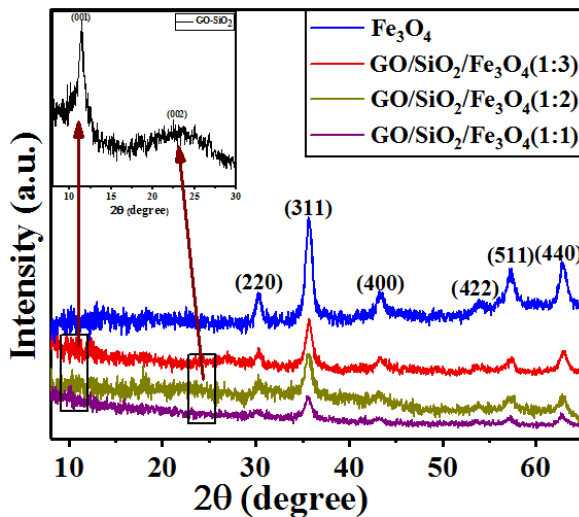
الزهرانی و همکارانش، در ۲۰۱۷ نانوجندسازه $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ را سنتز کردند و به ترتیب درصدهای تخریب ۷۹/۸۰٪ و ۲۹/۶۲٪ را برای متیلن آبی و متیل نارنجی، پس از دو ساعت تابش لامپ فرابنفش گزارش کردند [۱۴]. در سال ۲۰۱۹ دهقانی-دشتابی و همکارانش، GO-g-PCA/ $Fe_3O_4@ZnO$ را با مقادیر متفاوت گرافن اکسید به روش آب گرمایی سنتز کردند. به منظور بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی تخریب متیلن آبی تحت تابش فرابنفش بررسی شد و بالاترین سرعت تخریب در حدود ۹۳٪ به دست آمد [۱۵]. در سال ۲۰۱۹ فو و همکارانش، فوتوکاتالیست مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2-Co/rGO$ با روش های سل-ژل و آب گرمایی تهیه کردند. فوتوکاتالیست سنتز شده فعالیت فوتوکاتالیستی ۹۲/۴۱٪ را در تخریب متیلن بلو تحت نور مرئی نشان داد [۱۶].

متیلن آبی یک ترکیب شیمیایی آروماتیک هتروسیکلیک با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{18}N_3SCl$ است. در دمای اتاق پودری به رنگ سبز تیره، بی بو و جامد است و زمانی که در آب حل می شود یک محلول آبی رنگ حاصل می شود. متیلن آبی بیشتر در درمان مواردی مانند مسمومیت با سیانید^۱ استفاده می شود، به تازگی، استفاده از آن در درمان آلزایمر نیز مطرح شده است. همچنین، فرم خوراکی آن در دندانپزشکی برای تشخیص مناطق دارای پلاک میکروبی دندان و نیز در تشخیص فیستول در عمل جراحی استفاده می شود. عوارض جانبی متیلن آبی شامل تهوع، اسهال، سردرد، سرگیجه و تغییر رنگ ادرار است [۱۷].

² Modified Hummers' method

¹ Cyanide

می‌شوند که به ترتیب متناظر با صفحات بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) هستند که نشانگر تبلور خوب ساختار اسپینل معکوس نانوذرات سنتز شده مگنتیت است.



شکل ۲: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده.

همان‌گونه که در نمودار الگوی پراش پرتوی ایکس دیده می‌شود، افزایش نسبت مگنتیت به GO-SiO₂ باعث افزایش شدت قله‌ها می‌شود. همچنین، برای نمونه GO-SiO₂، قله شدید $2\theta = 11.8^\circ$ متناظر با صفحه بلوری (۰۰۱) گرافن اکسید است. قله پهن در $2\theta = 22.7^\circ$ به دلیل حضور سیلیکا است [۲۱]. در الگوی پراش پرتوی ایکس هیچ قله افزوده‌ای که حاکی از وجود ناخالصی‌ها باشد، دیده نمی‌شود. میانگین اندازه نانوبلورک‌ها طبق رابطه دبای-شرر^۳، معادله (۱)، برای مگنتیت، GO-SiO₂، GO-SiO₂/Fe₃O₄ (۱:۱)، GO-SiO₂/Fe₃O₄ (۱:۲) و GO-SiO₂/Fe₃O₄ (۱:۳) به ترتیب ۱۱/۱۹، ۱۰/۴۴، ۱۱/۱۷، ۱۱/۵۵ و ۱۰/۰۷ نانومتر محاسبه شد.

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در اینجا، λ طول موج پرتوی X فرودی (۰/۱۵۴ nm)، β پهنای قله در نیم ارتفاع قله ($FWHM^4$) و θ زاویه پراش است. ویژگی مغناطیسی نمونه‌های مگنتیت، نانوجندسازهای (۱:۱) GO-SiO₂/Fe₃O₄، (۱:۲) GO-SiO₂/Fe₃O₄ و (۱:۳) GO-SiO₂/Fe₃O₄ در دمای اتاق و تحت میدان مغناطیسی ۱۵ kOe تا ۱۵ kOe در شکل ۳ نشان داده شده

ابتدا، مقدار ۰/۲۴ g گرافن اکسید در ۲۰۰ mL اتانول ریخته شده و تحت امواج فراصوت قرار می‌گیرد. سپس به مقدار ۰/۶ mL TEOS در حین هم‌زدن به سوسپانسیون افزوده می‌شود و به مدت ۳۰ دقیقه هم می‌خورد تا به خوبی حل شود. سپس قطره قطره آمونیاک به مخلوط افزوده شده تا pH آن روی ۱۱-۱۰ تنظیم شود. پس از ۲۴ h محصول بدست آمده با آب و اتانول چندین بار شستشو داده شده و در آون در دمای ۸۰°C خشک می‌شود [۱۹-۲۰].

۲-۲- سنتز گرافن اکسید-سیلیکا/مگنتیت

در این مرحله، مقدار ۰/۰۸ g محصول به دست آمده از مرحله قبل را در ۶۰ mL آب دو بار تقطیر حل کرده و به مدت ۰/۵ h در حمام فراصوت قرار می‌گیرد. سپس، مقدار ۱/۶۲ mg FeCl₃.6H₂O در حین هم‌زدن به سوسپانسیون افزوده می‌شود. پس از هم‌زدن شدید به مدت ۰/۵ h تحت جو N₂، ۶۰ mg FeCl₂.4H₂O به مخلوط افزوده می‌شود، برای بدست آوردن نسبت‌های دیگر، واکنش ۳۰ min دیگر تحت جو نیتروژن هم زده می‌شود. ۸ mL محلول غلیظ آمونیاک با ۴۰ mL آب دو بار تقطیر رقیق شده و قطره قطره به مخلوط افزوده می‌شود و پس از اتمام افزودن آمونیاک به واکنش، در دمای ۸۰°C تحت جو نیتروژن به مدت ۲ h گرما داده شد. در نهایت، مخلوط واکنش با سانتریفیوژ تا pH خنثی، شستشو داده شده و سپس، در دمای ۵۰°C به مدت ۲۴ h خشک شد. این فراورده، در سه نسبت (۳:۱ و ۲:۱ و ۱:۱) Fe₃O₄:GO-SiO₂ سنتز شد. مراحل سنتز برای نسبت‌های (۲:۱ و ۳:۱) Fe₃O₄:GO-SiO₂ همانند نسبت ۱:۱ با ثابت نگاه‌داشتن شرایط واکنش و تغییر وزنی (FeCl₃.6H₂O و FeCl₂.4H₂O) به دو و سه برابر انجام شد [۱۹-۲۰].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی ساختاری نانوجندساز گرافن اکسید-

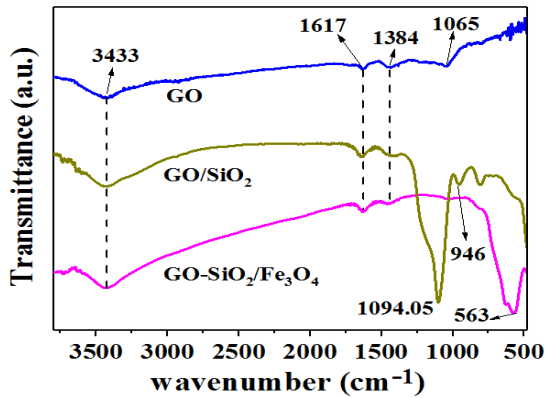
سیلیکا/مگنتیت

شکل ۲، الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) نمونه‌های مگنتیت و نانوجندسازهای (۱:۱)، (۱:۲)، (۱:۳) GO-SiO₂/Fe₃O₄ را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، قله‌های پراش تیز و شدید مگنتیت در ۳۰°، ۳۵/۴°، ۴۳/۳°، ۵۳/۳°، ۵۷/۴° و ۶۲/۵° دیده

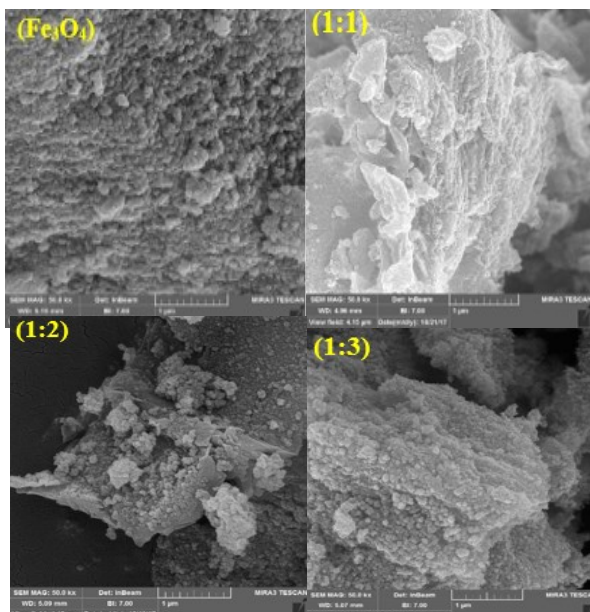
³ Debye Scherrer formula

⁴ Full width at half maximum

ارتعاش کششی پیوند Fe-O می‌شود. دو قله مشخصه در ناحیه 1094.05 cm^{-1} و 946 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای ارتعاشی کششی Si-O-Si و خمشی Si-O هستند که حضور سیلیکا در ترکیبات را تأیید می‌کنند [۱۹].



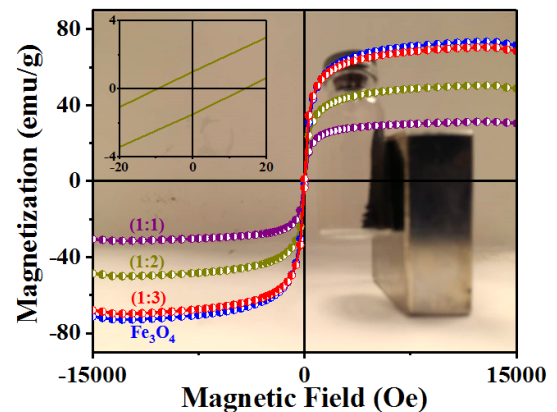
شکل ۴: آنالیز ترکیبات سنتز شده.



شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های سنتز شده.

شکل ۵، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های Fe_3O_4 و نانوجندسازه $\text{GO-SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ را در سه نسبت متفاوت (۱:۱، ۱:۲، ۱:۳)، نشان می‌دهد.

است. منحنی پسماند مغناطیسی تمام نمونه‌ها، رفتار ابرپارامغناطیس را نشان می‌دهد. مغناطش باقیمانده و میدان وادارندگی نمونه‌ها تقریباً صفر است، به این معنی که پس از حذف میدان مغناطیسی خارجی تقریباً مغناطشی باقی نمانده است.

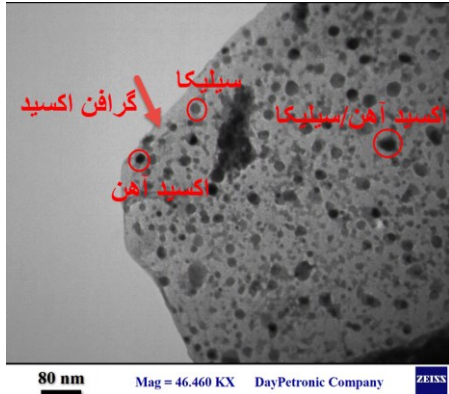


شکل ۳: منحنی پسماند نمونه‌های سنتز شده برای مقایسه مغناطش آنها. شکل پس‌زمینه نمونه مغناطیسی سنتز شده را نشان می‌دهد که جذب یک آهنربا شده است.

مقدار مغناطش اشباع نانوجندسازه‌های سنتز شده $\text{GO-SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (۱:۲)، $\text{GO-SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (۱:۱) و $\text{GO-SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (۱:۳) به ترتیب 31.2 emu/g ، 50.3 emu/g و 70.5 emu/g به دست آمد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، این مقادیر از مقدار مغناطش اشباع نانوذره اکسید آهن (73.4 emu/g)، به دلیل حضور مواد غیرمغناطیسی سیلیکا و گرافن اکسید، کوچکتر است. همچنین، با افزایش نسبت اکسید آهن در چندسازه، مغناطش اشباع افزایش یافت [۲۲].

برای شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود، آنالیز تبدیل فوریه فروسرخ از نمونه‌های سنتز شده GO ، Fe_3O_4 ، GO-SiO_2 و $\text{GO-SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (۱:۳) تهیه شد. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، در آنالیز گرافن اکسید قله‌های جذبی 1617 cm^{-1} ، 1384 cm^{-1} و 1094.05 cm^{-1} به ترتیب به پیوند آروماتیک $\text{C}=\text{C}$ ، ارتعاشی $\text{C}=\text{H}$ و کششی $\text{C}-\text{O}$ مربوط می‌شوند. همچنین، قله جذبی 3433 cm^{-1} به گروه ارتعاشی کششی $\text{O}-\text{H}$ به علت هیدروکسیل شدن سطح و مولکول‌های آب جذب شده روی نمونه، مربوط می‌شود. قله جذبی در 563 cm^{-1} به مربوط به

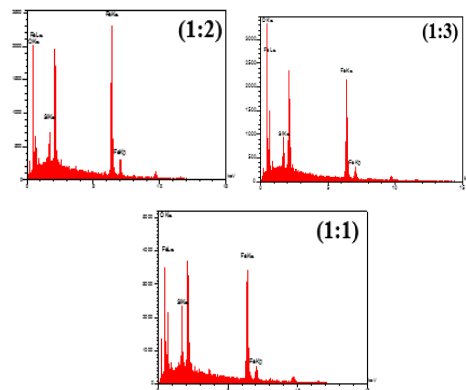
میانگین اندازه نانوذرات کروی شکل Fe_3O_4 ، تقریباً ۲۰ نانومتر است که تطابق خوبی با نتایج آنالیز پراش پرتوی ایکس یعنی تخمین ۱۱ nm برای میانگین اندازه نانوبلورکها دارد (شکل ۵، تصویر Fe_3O_4).



شکل ۷: تصویر TEM از نانوجندسازه سه تایی سنتز شده.

پس از بارگذاری نانوذرات اکسید آهن روی سطح گرافن-اکسید پوشش داده شده با سیلیکا، تغییر واضحی در ریخت شناسی سطحی نانوذرات دیده نمی‌شود. تصاویر ورقه‌های ناهموار، نامنظم و لایه‌های انباشته شده گرافن-اکسید را نشان می‌دهد. پوسته سیلیکا به طور یکنواخت لایه‌های گرافن-اکسید را پوشش می‌دهد که از طریق برهم‌کنش گروه‌های کربونیل با TEOS و تشکیل پیوندهای Si-O-C متصل می‌شوند.

نانوذرات مگنتیت با توزیع یکنواخت بر روی لایه‌های متشکل از گرافن-اکسید و سیلیکا قرار گرفته‌اند. با افزایش نسبت مگنتیت، این لایه‌ها کامل با نانوذرات اکسید آهن پوشانده می‌شوند (شکل ۴، تصاویر سه نسبت از نانوجندسازه). در بزرگنمایی بالا، تجمع نانوذرات اکسید آهن به دلیل برهم‌کنش دوقطبی مغناطیسی، قابل مشاهده است. توزیع نانوذرات بر ورقه‌های متشکل از گرافن-اکسید و سیلیکا کامل یک دست به نظر می‌رسد و هیچ منطقه‌ای خالی از نانوذرات دیده نمی‌شود.



شکل ۶: تصویر EDS از نانوجندسازه‌های سنتز شده.

۳-۲- بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی

برای تهیه محلول متیلن آبی، ۰/۰۰۵ g متیلن آبی در ۶۰ mL میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر ریخته به مدت ۱۵ min بر هم‌زن قرار داده تا به خوبی حل شود. در ادامه، مقدار ۰/۰۰۵ نانوجندسازه تهیه شده در ۲۵ mL محلول رنگ (۰/۲ g/L) به مدت ۲۰ min در حمام فراصوت پراکنده می‌شود. پس از مراحل آماده‌سازی، محلول با فوتوکاتالیست به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی قرار داده شد تا فرایند جذب رنگدانه‌ها در سطح فوتوکاتالیست به طور کامل انجام شود. سپس، در معرض نور یک لامپ جیوه فشار بالا (۲۵۰ W) قرار گرفت و به طور منظم پس از هر ۵ min حدود ۳ mL از محلول از محیط واکنش خارج شد و جذب آن در گستره ۸۰۰-۲۰۰ nm توسط دستگاه طیف‌سنجی UV-Vis ثبت شد. نمونه‌برداری تا زمانی ادامه می‌یابد که محلول رنگی کامل بی‌رنگ شود. با گذشت زمان، نمونه‌ها کم‌رنگ‌تر می‌شوند تا حدی که به طور کامل بی‌رنگ شوند. این تغییر رنگ نشان دهنده تخریب رنگدانه توسط نانوجندسازه است، که نمودار جذب هم این تخریب را تأیید می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که محلول متیلن آبی بدون کاتالیست در حضور نور تخریبی نشان نمی‌دهد. در عوض پس از ۳۰ min تابش نور در حضور فوتوکاتالیست، درصد بالایی از تخریب مشاهده می‌شود. غلظت متیلن آبیبا دستگاه طیف‌سنجی با اندازه‌گیری میزان جذب نمونه در طول موج ۶۶۲ nm توسط

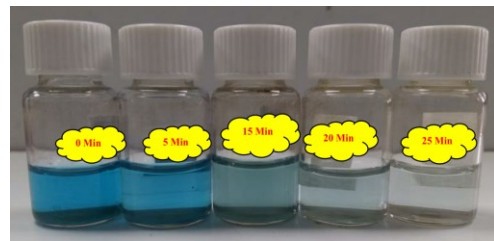
همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، بررسی ترکیب نانوجندسازه‌ها با آنالیز EDS، وجود عناصر Fe، Si، O و C را در نمونه‌ها و عدم وجود ناخالصی‌ها را تأیید می‌کند.

شکل ۷، تصویر TEM از نانوجندسازه $GO-SiO_2/Fe_3O_4$ را نشان می‌دهد. تصویر TEM یک توزیع تقریباً یکنواخت از نانوذرات روی لایه‌های متشکل از گرافن-اکسید و سیلیکا را نشان می‌دهد. نانوذرات یا به صورت ساختارهای هسته-پوسته

منحنی کالیبراسیون بررسی شد. درصد تخریب رنگ با فرمول زیر محاسبه شد:

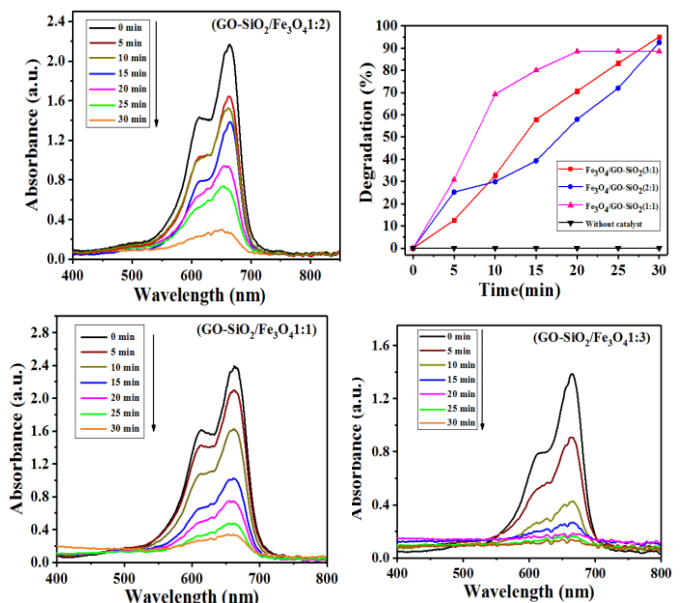
$$(2) \quad \left[\frac{(C_0 - C)}{C_0} \right] \times 100$$

C_0 غلظت اولیه محلول رنگ در $pH=6$ و C غلظت با گذشت زمان است. فاصله ظرف واکنش از منبع تابش 15 cm است. روند تغییر رنگ با نانوجندسازه در شکل 8 نشان دهنده این است که با گذشت زمان رنگ نمونه‌ها کم‌رنگ‌تر شده و نانوجندسازه رنگ را به‌طور کامل تخریب می‌کند.



شکل ۸: تخریب رنگ متیلن آبی.

در شکل ۹، فعالیت فوتوکاتالیستی چندسازه $GO-SiO_2/Fe_3O_4$ در سه نسبت (۱:۳، ۱:۲، ۱:۱) از طریق تخریب رنگ متیلن آبی تحت تابش نور فرابنفش مشخص شده است. بیشترین درصد تخریب (۹۴/۹۵٪)، برای نانوجندسازه $GO-SiO_2/Fe_3O_4$ (۱:۳) در مقایسه با دو نانوجندسازه دیگر $GO-SiO_2/Fe_3O_4$ (۱:۲) و $GO-SiO_2/Fe_3O_4$ (۱:۱) است که به ترتیب عبارتند از ۹۲/۵۲ و ۸۸/۴۶ درصد.



شکل ۹: نمودارهای فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده.

سازوکار تخریب به این صورت است: به محض اینکه نانوجندسازه تحت تابش نور قرار داده می‌شود، الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش تحریک شده و نتیجه آن تولید الکترون در نوار رسانش و تولید حفره در نوار ظرفیت است. در نانوجندسازه، الکترون به صفحه گرافن اکسید منتقل می‌شود. در واقع گرافن اکسید به‌عنوان مرکز پذیرنده الکترون عمل می‌کند که به دلیل رسانایی الکتریکی بالای آن است و بعد قسمتی از واکنش کاهش را در برمی‌گیرد در نتیجه از بازترکیب الکترون و حفره جلوگیری به عمل می‌آید و زمان بازترکیب به تأخیر می‌افتد و بنابراین فرآیند انتقال الکترون را کارآمدتر می‌سازد.

سپس، الکترونی که بعد از تابش نور وارد نوار هدایت شده، به خاطر اتصال عالی بین گرافن اکسید و مگنتیت از سطح گرافن اکسید به سطح مگنتیت منتقل شده و Fe^{3+} هم الکترون‌ها و هم حفره‌ها را به دام می‌اندازد و بدین ترتیب باعث افزایش زمان بازترکیب و در نتیجه افزایش بازده فوتوکاتالیستی می‌شود. الکترون نوار رسانش با اکسیژن واکنش می‌دهد و یک رادیکال سوپراکسید ایجاد می‌کند که در ادامه می‌تواند با آب واکنش دهد و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید کند. از طرف دیگر، واکنش آب با حفره‌ها نیز باعث ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل با رنگ‌های آلی منجر به تخریب رنگ می‌شود که در نتیجه منجر به تولید آب و کربن-دی‌اکسید و همچنین محصولات جانبی می‌شود [۲۳-۲۴].

نتایج نشان داد که با افزایش میزان اکسید آهن، درصد تخریب نمونه و کارایی فوتوکاتالیست افزایش می‌یابد. کاهش میزان گرافن اکسید به مگنتیت منجر به بازترکیب سریع و در نتیجه بازده پایین فرآیند فوتوکاتالیستی و در نتیجه تخریب رنگ می‌شود. در واقع نانوذرات مغناطیسی مکان‌های فعالی هستند که دسترسی بهتر به آلاینده‌ها و جذب مولکول‌های رنگ را آسان می‌کنند. همچنین، سیلیکا، به دلیل وجود مقادیر زیادی گروه‌های اسیدی مانند گروه هیدروکسیل در سطح آمورف آن به عنوان یک جاذب عمل می‌کند. پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های سیلان (Si-O-H) و گروه‌های OH مربوط به ساختار هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ ، تعداد زیاد گروه‌های OH روی سطح مگنتیت و حلقه‌های آروماتیک متیلن آبی که مکان‌های فعال رنگدانه

[3] X. Liu, J. C. Steele, X. Z. Meng, "Usage, residue, and human health risk of antibiotics in Chinese aquaculture: a review," *Environmental pollution*, 223, 161-169, 2017.

[4] L. Tang, J. J. Wang, C. T. Jia, G. X. Lv, G. Xu, W. T. Li, L. Wang, J. Y. Zhang, M. H. Wu, "Simulated solar driven catalytic degradation of psychiatric drug carbamazepine with binary BiVO₄ heterostructures sensitized by graphene quantum dots," *Applied catalysis B: environmental*, 205, 587-596, 2017.

[5] T. A. Kurniawan, Z. Mengting, D. Fu, S. K. Yeap, M. H. D. Othman, R. Avtar, T. Ouyang, "Functionalizing TiO₂ with graphene oxide for enhancing photocatalytic degradation of methylene blue (MB) in contaminated wastewater," *Journal of environmental management*, 270, 110871, 2020.

[6] J. Nie, C. Y. Li, Z. Y. Jin, W. T. Hu, J. H. Wang, T. Huang, Y. Wang, "Fabrication of MCC/Cu₂O/GO composite foam with high photocatalytic degradation ability toward methylene blue," *Carbohydrate polymers*, 223, 115101, 2019.

[7] Y. Lin, R. Hong, H. Chen, D. Zhang, J. Xu, "Green synthesis of ZnO-GO composites for the photocatalytic degradation of methylene blue," *Journal of nanomaterials*, 2020, 4147357, 2020.

[8] W. Zhang, Y. Zhang, K. Yang, Y. Yang, J. Jia, L. Guo, "Photocatalytic performance of SiO₂/CNOs/TiO₂ to accelerate the degradation of Rhodamine B under visible light," *Nanomaterials*, 9(12), 1671, 2019.

[9] S. Balu, K. Uma, G. T. Pan, T. C. K. Yang, S. K. Ramaraj, "Degradation of methylene blue dye in the presence of visible light using SiO₂@α-Fe₂O₃ nanocomposites deposited on SnS₂ flowers," *Materials*, 11(6), 1030, 2018.

[10] X. Zhao, W. Ju, J. Zhang, B. Liu, J. Zhang, X. Yi, "Mesoporous TiO₂/SiO₂/Ag ternary composite

هستند، جاذبه الکترواستاتیک بین گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار با بار منفی، و گروه‌های کاتیونی متیلن آبی، و همچنین، برهم‌کنش بین متیلن آبی و حلقه‌های آروماتیک گرافن‌اکسید باعث افزایش تخریب رنگدانه در pH خنثی می‌شوند. سطح پوشیده شده با سیلیکا نه تنها سمیت مگنتیت را کم می‌کند بلکه بازده فوتوکاتالیستی را نیز افزایش می‌دهد [۲۵-۲۸ و ۱۱].

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوجندسازهای GO-SiO₂/Fe₃O₄ در سه نسبت متفاوت (۱:۱، ۱:۲ و ۱:۳) سنتز و فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها برای حذف رنگ متیلن آبی مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های ساختاری نانوجندسازها با آنالیزهای FESEM، TEM، FTIR، VSM، UV-vis و XRD مورد مطالعه قرار گرفت. چندسازه (۱:۳) GO-SiO₂/Fe₃O₄ بیشترین درصد تخریب برابر با ۹۴/۹۵٪ را در مقایسه با دو نانوجندسازه دیگر یعنی (۱:۲) GO-SiO₂/Fe₃O₄ و (۱:۱) GO-SiO₂/Fe₃O₄ به ترتیب با درصد تخریب‌های ۹۲/۵۲٪ و ۸۸/۴۶٪ از خود نشان داد. حضور GO به عنوان بزرگراه انتقال الکترون، پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های سیلان (Si-O-H) و گروه‌های OH در Fe₃O₄@SiO₂، تعداد زیاد گروه‌های OH روی سطح مگنتیت و مقادیر زیادی گروه‌های اسیدی مانند گروه هیدروکسیل در سطح سیلیکای بی‌شکل از مهم‌ترین عوامل مؤثر در فرآیند تخریب رنگ هستند.

مراجع

[1] P. Muthukumar, V. Alex, M. Pannipara, A. G. Al-Sehemi, S. P. Anthony, "Fabricating highly efficient Ag₃PO₄-Fe₃O₄-GO ternary nanocomposite photocatalyst: Effect of Fe₃O₄-GO preparation methods on photocatalytic activity," *Materials research bulletin*, 141, 111337, 2021.

[2] S. Khan, A. Malik, "Toxicity evaluation of textile effluents and role of native soil bacterium in biodegradation of a textile dye," *Environmental science and pollution research international*, 25, 4446-4458, 2018.

by surfactant modification,” *Water*, 12(2), 587, 2020.

[18] M. Darvishi, J. Seyed-Yazdi, “Characterization and comparison of photocatalytic activities of prepared TiO_2 /graphene nanocomposites using titanium butoxide and TiO_2 via microwave irradiation method,” *Materials research express*, 3 (8), 085601, 2016.

[19] F. Ebrahimi-Tazangi, S. H. Hekmatara, J. Seyed-Yazdi, “Remarkable microwave absorption of $\text{GO-SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ via an effective design and optimized composition,” *Journal of alloys and compounds*, 854, 157213, 2021.

[20] F. Ebrahimi-Tazangi, S. H. Hekmatara, J. Seyed-Yazdi, “Synthesis and remarkable microwave absorption properties of amine-functionalized magnetite/graphene oxide nanocomposites,” *Journal of alloys and compounds*, 809, 151779, 2019.

[21] A. J. Bard, L. R. Faulkner, “Electrochemical methods: Fundamentals and applications,” ISBN: 978-0-471-04372-0, 580-632, 2000.

[22] Ö. Metin, Ş Aydoğan, K. Meral, “A new route for the synthesis of graphene oxide Fe_3O_4 ($\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$) nanocomposites and their Schottky diode applications,” *Journal of alloys and compounds*, 585, 681-688, 2014.

[23] Y. Qin, R. Che, C. Liang, J. Zhang, Z. Wen, “Synthesis of Au and Au-CuO cubic microcages via an in situ sacrificial template approach,” *Journal of materials chemistry*, 21, 3960-3965, 2011.

[24] W. Wang, K. Xiao, L. Zhu, Y. Yin, Z. Wang, “Graphene oxide supported titanium dioxide & ferroferric oxide hybrid, a magnetically separable photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for tetracycline hydrochloride degradation,” *RSC advances*, 7, 21287-21297, 2017.

aerogels for high photocatalysis,” *New journal of chemistry*, 43, 6234-6241, 2019.

[11] A. Rehman, A. Daud, M. F. Warsi, I. Shakir, P. O. Agboola, M. I. Sarwar, S. Zulfiqar, “Nanostructured maghemite and magnetite and their nanocomposites with graphene oxide for photocatalytic degradation of methylene blue,” *Materials chemistry and physics*, 256, 123752, 2020.

[12] A. Arshad, J. Iqbal, I. Ahmad, M. Israr, “Graphene/ Fe_3O_4 nanocomposite: Interplay between photo-Fenton type reaction, and carbon purity for the removal of methyl orange,” *Ceramics international*, 44(3), 2643-2648, 2018.

[13] J. You, Y. Xiang, Y. Ge, Y. He, G. Song, “Synthesis of ternary $\text{rGO-ZnO-Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites and their application for visible light photocatalytic degradation of dyes,” *Clean technologies and environmental policy*, 19(8), 2161-2169, 2017.

[14] E. Alzahrani, “Photodegradation of binary azo dyes using core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nanospheres,” *American journal of analytical chemistry*, 8, 95-115, 2017.

[15] M. Dehghani-Dashtabi, H. Hekmatara, J. Seyed-Yazdi, “Synthesis and improved photoactivity of magnetic quaternary nanocomposites consisting of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ core@shell nanoparticles decorated on graphene-oxide grafted poly-citric acid,” *Physica B: condensed matter*, 553, 11-17, 2019.

[16] C. Fu, X. Liu, Y. Wang, L. Li, Z. Zhang, “Preparation and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Co/rGO}$ magnetic visible light photocatalyst for water treatment,” *RSC advances*, 9(35), 20256-65, 2019.

[17] Y. Kuang, X. Zhang and S. Zhou, “Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon

- [25] K. Tedsree, N. Temnuch, N. Sriplai, S. Pinitsoontorn, "Ag modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{TiO}_2$ magnetic core-shell nanocomposites for photocatalytic degradation of methylene blue," *Materials today: proceedings*, 4(5), 6576-6584, 2017.
- [26] J. Chang, Q. Zhang, Y. Liu, Y. Shi, Z. Qin, "Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ magnetic photocatalyst for photocatalytic degradation of phenol," *Journal of materials science: materials in electronics*, 29(10), 8258-8266, 2018.
- [27] F. Farahbakhsh, M. Ahmadi, S. H. Hekmatara, M. Sabet, E. Heydari-Bafrooei, "Improvement of photocatalyst properties of magnetic NPs by new anionic surfactant," *Materials chemistry and physics*, 224, 279-285, 2019.
- [28] S. Yang, T. Zeng, Y. Li, J. Liu, Q. Chen, J. Zhou, B. Tang, "Preparation of graphene oxide decorated $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ nanocomposites with superior adsorption capacity and SERS detection for organic dyes," *Journal of nanomaterials*, 2015, 817924, 2015.



Synthesis and evaluation of the photocatalytic performance of graphene oxide-silica/magnetite ternary nanocomposites for industrial wastewater treatment

J.Seyed-Yazdi*, F. Ebrahimi-Tazangi, S.H. Hekmatara

Department of Physics, Faculty of Science, Vali-e-Asr University of Rafsanjan

Abstract: With the development of technology, and the expansion of using industrial paints, environmental pollution has become a general crisis today. Among the various methods, photocatalysis has attracted attention, because it is a simple, low-cost, and effective method for removing organic contaminants. Photocatalysis based on nanocomposites is an effective way of removal of industrial contamination. In this study, graphene oxide, and graphene oxide-silica/magnetite nanocomposites, were synthesized with three different weight ratios of magnetite. After structural characterization (XRD, UV-vis, VSM, FTIR, FESEM, EDS, TEM), their performance as an effective adsorbent, evaluated for removing methylene blue dye from aqueous solutions. The results indicate that graphene oxide-silica/magnetite (1:3) shows the highest degradation rate, about 94.95% compared to (1:2) and (1:1) samples with 92.52% and 88.46%, respectively. Therefore, by increasing the amount of magnetite, degradation percentage and photocatalysis efficiency increase.

Keywords: Graphene oxide, Magnetite, Silica, Methylene Blue, Photocatalytic performance.