

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

حسن سامعی^{۱,۲}، علی اصغر صباغ الوانی^{۳,۴}، نعیمه ناصری^۴، رضا سلیمی^{۱,۲}

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



تاریخ دریافت:

۹۷/۰۳/۲۵

تاریخ پذیرش:

۹۷/۰۶/۰۱

در این مطالعه تلاش شده است تا یک سامانه کامپوزیتی شامل فوتوکاتالیست ZnV_2O_6 و اکسید گرافن احیا شده (rGO) ساخته شود. به این منظور در گام نخست پیش‌ساز ZnV_2O_6 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 sp^2 و در نتیجه 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 مقادیر مشخص از rGO با نانوساختارهای ZnV_2O_6 تحت امواج فراصوت بدست آمد. فعالیت فوتوکاتالیستی و سینتیک واکنش تخریب ماده رنگزای رودآمین B برای کلوئیدهای مختلف فاقد ذرات فوتوکاتالیست، حاوی نانوذرات ZnV_2O_6 و حاوی نانوکامپوزیت‌های ZnV_2O_6/rGO اندازه‌گیری شد؛ نتایج حاکی از عملکرد فوتوکاتالیستی قابل قبول برای پودرهای ZnV_2O_6 به علت گاف انرژی مناسب این نیمه‌رسانا است. بعلاوه پس از گذشت دو ساعت، میزان تخریب ماده رنگزا برای نمونه حاوی سامانه نانوکامپوزیتی به ۷۱٪ 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 علاوه بر افزایش سطح ویژه لایه فوتوکاتالیستی و جذب بیشتر نور برخوردی، با قابلیت به دام انداختن الکترون‌ها و انتقال دادن سریع آنها، از نرخ بازترکیب اکسایتون‌های به وجود آمده در فوتوکاتالیست بکاهد که این امر در نهایت به افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های برپایه ZnV_2O_6/rGO در تخریب ماده رنگزای رودآمین B منجر شده است.

فوتوکاتالیست؛ تخریب ماده رنگزا؛ اکسید گرافن؛ هم‌رسوبی.

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 باز ترکیب سریع حامل‌های بار و نیز جذب نسبتاً کم در محدوده امواج مرئی (بدلیل گاف انرژی بزرگ) رنج می‌برد [۳،۴].

این قبیل محدودیت‌ها برای سایر نیمه‌رساناهای مرسوم نیز گزارش شده است؛ برای مثال، $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ اگرچه جذب مناسبی در محدوده امواج مرئی دارد (گاف انرژی ۲/۲ eV)، لیکن از باز ترکیب بالای حامل‌های بار رنج می‌برد [۵]. همچنین نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که جدایش بار در فوتوکاتالیست‌های WO_3 و BiVO_4 ضعیف بوده و سینتیک واکنش‌های فوتوکاتالیستی در آنها نسبتاً کند است [۶،۷]. این قبیل محدودیت‌ها سبب گشته تا تحقیقات بر روی نیمه‌رساناهای جدید که قابلیت عملکرد فوتوکاتالیستی تحت امواج خورشید را داشته باشند، شدت گیرد [۸-۱۰].

به منظور بهبود خواص فوتوکاتالیستی 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 در نتیجه جذب فوتون (اثر نانوذرات) و نیز تهیه کامپوزیت‌های فوتوکاتالیستی، بیش از سایر دیدگاه‌ها مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱۱-۱۳]. 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 NiV_2O_6 [۱۴]، $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [۱۵] و $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [۱۶] اشاره نمود.

نتایج تحقیقات حاکی از آن است که استفاده مناسب از اکسید گرافن احیا شده (rGO) بعنوان یک بستر کربنی دو بعدی در کنار نانوذرات فوتوکاتالیست می‌تواند با هدف تسهیل در جابجایی الکترون‌ها و به تبع آن به تاخیر افتادن باز ترکیب جفت‌های حامل‌های بار نقش بسزایی در ارتقای عملکرد فوتوکاتالیستی آنها داشته باشد. حضور اکسید گرافن احیا شده کمک می‌کند تا انتقال الکترون‌های تولید شده بواسطه تشکیل جفت‌های الکترون-حفره در فوتوکاتالیستی که تحت پرتو دهی قرار گرفته است تسهیل شود. در نتیجه، استفاده همزمان از نیمه‌رسانا و این صفحات کربنی علاوه بر افزایش طول عمر حامل‌های بار (که با طول نفوذ آنها متناسب است)، می‌تواند سبب بهبود سایر مشخصه‌های 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 BiVO_4 ، از rGO کمک گرفته شده است. نتایج حاکی از آن است که عملکرد فوتوکاتالیستی BiVO_4 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 ZnV_2O_6 بعنوان یک فوتوکاتالیست جدید به روش هم‌رسوبی تهیه شود. در این روش که یکی از روش‌های ساخت پایین به بالای نانومواد محسوب می‌شود، با کنترل موضعی اتم‌ها در حین فرآیند ساخت، نانو ساختارهای مورد نظر حاصل می‌شوند. در گام بعدی، اکسید گرافن به روش هامرز بهبود یافته تهیه شده و به منظور بازآرایی ساختار sp^2 در آن این صفحات کربنی به روش ترکیبی احیا می‌گردند. در نهایت نیز به منظور ارزیابی تاثیر حضور rGO، عملکرد فوتوکاتالیستی پودرهای بدست آمده جهت تخریب ماده رنگزای رودآمین B اندازه‌گیری خواهد شد.

۲) فعالیت‌های آزمایشگاهی

۲.۱) تهیه فوتوکاتالیست ZnV_2O_6

پیش‌ساز فوتوکاتالیست ZnV_2O_6 به روش هم‌رسوبی بعنوان یکی از روش‌های مرسوم شیمی تر 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 ZnV_2O_6 ۲۶۳/۲۵۸ g/mol می‌باشد، 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 ۵۰ mL آب برای مدت ۳۰ دقیقه تحت همزدن با دور ۴۰۰ rpm و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس بدست آمد. محلول حاوی یون‌های روی نیز با انحلال نیترات روی شش آبه در ۲۰ 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 روی به تدریج و تحت همزدن ملایم به ظرف حاوی محلول یون‌های 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 ۱۲۰ °C برای مدت چهار ساعت خشک و برای مرحله تکلیس

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 تولیدکننده هیدروژن از طریق الکترولیز آب، کاملاً عاری از اکسیژن بود (با نسبت ۱:۲ از هیدروژن به نیتروژن)، در دمای °C ۵۰۰ به مدت ۱۵ دقیقه با نرخ گرمادی سریع حرارت داده شد. پس از تهیه نانوساختارهای ZnV₂O₆ و اکسید گرافن احیا شده بصورت مجزا، نانوکامپوزیت‌های فوتوکاتالیستی ZnV₂O₆/rGO از طریق اختلاط مقادیر مشخص (۳۵ mg به ازای ۲۵ mmol) از اکسید گرافن احیا شده با ذرات ZnV₂O₆ تحت امواج فراصوت بدست آمد.

۳(۲) مشخصه یابی فوتوکاتالیست‌ها

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 ۴۰ mA و ۳۰ mA و با تشعشع Cu-K α radiation (۵۴۰۵/Å) تنظیم شده بودند و الگوها با نرخ پویش ۲ %/min ثبت شدند. ریخت‌شناسی، ریزساختار و آنالیز عنصری نانومواد تهیه شده با استفاده از دو دستگاه مختلف میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مدل Mira 3 مجهز به طیف‌نگار پاشندگی انرژی اشعه ایکس (EDS) مدل Thermo Noran و نیز میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Stereoscan S 360 تعیین شد. ولتاژ شتاب در حین انجام آزمون ۵ و ۲۰ کیلوولت بود. برای اندازه‌گیری مشخصه‌های جذب و محاسبه گاف انرژی فوتوکاتالیست‌ها، طیف‌های عبوری توسط دستگاه Var-ian Cary 50 spectrometer ثبت شد. فعالیت فوتوکاتالیستی نانومواد تهیه شده نیز از طریق اندازه‌گیری میزان تخریب ماده رنگزای رودآمین B در یک فوتوراکتور که با تابش دهی لامپ زنون با توان ۳۰۰ وات روشن می‌شد ارزیابی گردید. قبل از انجام واکنش فوتوکاتالیستی، کلوتید حاوی فوتوکاتالیست و ماده رنگزا به مدت ۱۵ دقیقه در تاریکی تحت همزدن مغناطیسی قرار گرفتند تا یک تعادل جذب-وا جذب بین آنها ایجاد شود و سپس تحت تابش دهی مستقیم قرار گرفتند. دمای کلوتید در حین پرتو دهی به کمک جریان خنک کننده آب، ثابت نگه داشته شد. فاصله منبع نوری تا کلوتید ۱۵ cm در نظر گرفته شد. در این شرایط، چگالی تابشی در سطح کلوتید به کمک یک تابش سنج متحرک معادل $1 \times 10^4 \text{ W/m}^2$ اندازه‌گیری شد. به منظور حذف نور محیط، پرتو دهی در داخل محفظه تاریک انجام گرفت. در فواصل زمانی معین (هر ۲۰

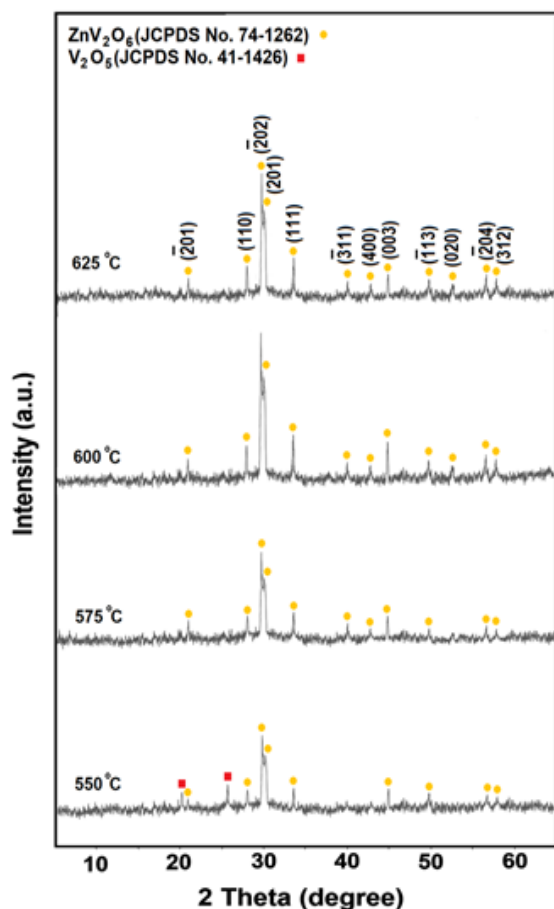
آماده شدند. پس از آماده شدن مواد پیش‌ساز، پودرهای بدست آمده در کوره اکسیدی تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند تا فاز بلوری موردنظر تشکیل شوند. فرآیند تکلیس برای ZnV₂O₆ به مدت دو ساعت به ترتیب در ۵۵۰، ۵۷۵، ۶۰۰ و ۶۲۵ درجه سلسیوس انجام شد. نرخ حرارت‌دهی در این مرحله معادل ۱۰ °C/min تنظیم شد.

۲(۲) تهیه نانوکامپوزیت‌های rGO/ZnV₂O₆

ابتدا تلاش شد تا اکسید گرافن احیا شده بعنوان بستر کربنی مورد نظر جهت اختلاط با نانوذرات فوتوکاتالیست تهیه شود. به این 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 ۴۰ mL آب عاری از یون به تدریج به آن اضافه می‌شود. لازم به ذکر است چون این مرحله با ازدیاد دما همراه است، ظرف حاوی محتویات فوق، پیش از اضافه شدن آب در داخل حمام یخ قرار می‌گیرد. جداسازی گرافیت از محلول به کمک دستگاه سانتریفیوژ (دور ۳۰۰۰ rpm برای ۵ دقیقه) انجام شد و پودرهای بدست آمده در دمای °C 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 میلی‌لیتر 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 mL آب اکسیژنه به تدریج به آن اضافه شد. با اتمام واکنش، رنگ کلوتید بدست آمده زرد متمایل به قهوه‌ای می‌شود که آن را می‌توان بعنوان یک نشانه بصری برای انجام موفقیت‌آمیز فرآیند اکسایش تلقی نمود. سپس مخلوط بدست آمده با استفاده از سانتریفیوژ جداسازی شده و با آب شستشو داده می‌شود. جهت تخلیص، فرآیند سانتریفیوژ با افزودن اسید هیدروکلریک ۱۰% برای حداقل سه بار تکرار می‌شود. 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⁻¹) در دمای اتاق، تحت همزدن

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

به منظور تخمین گاف انرژی نانوساختارهای ZnV₂O₆، از داده‌های جذب UV-Vis و معادله تاک استفاده شد. به نظر می‌رسد که لبه جذب برای این فوتوکاتالیست در حدود ۵۰۰ نانومتر می‌باشد که



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

دقیقه)، با برداشت حدود ۵ mL از کلوتید، غلظت ماده رنگزا از روی قله ۵۵۴ nm 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 ۲۰ mg/L و ۱ g/L بود. پس از هر بار اندازه‌گیری، با جداسازی ذرات فوتوکاتالیست به کمک سانتریفیوژ و بازگرداندن پودرها به ظرف واکنش، تلاش شد غلظت فوتوکاتالیست در کلوتید تا حد امکان ثابت بماند.

۳) نتایج و بحث

۳(۱) فوتوکاتالیست ZnV₂O₆

در ابتدا تلاش شد تا شرایط تکلیس فوتوکاتالیست‌های بر پایه ZnV₂O₆ در روش هم‌رسوبی بهینه گردد؛ از آنجائیکه سرعت واکنش‌ها در واکنش‌های حالت جامد، به نرخ نفوذ یون‌ها، سطح تماس مواد اولیه و همچنین نرخ هسته‌زایی وابسته است، دما و مساحت سطح واکنش‌دهنده‌ها نقش به‌سزایی 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 دستیابی به بالاترین خلوص فازی تحت محیط اکسیدی حرارت دیدند. الگوهای پراش اشعه ایکس برای هر چهار نمونه در شکل ۱ نمایش داده شده است؛ به نظر می‌رسد 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 V₂O₅ 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 ۶۰۰ °C بالاترین میزان خلوص فازی مشاهده می‌گردد، به نحوی که این الگو مطابقت خوبی با الگوی شماره ۱۲۶۲-۷۴ از مجموعه الگوهای استاندارد JCPDS دارد [۲۰]. در دمای ۶۲۵ °C مجدداً از شدت پیک‌های مشخصه فاز ZnV₂O₆ کاسته شده است. از آنجائیکه مشخصه‌های نوری فوتوکاتالیست‌ها نظیر طول عمر اکسایتون‌ها، به خلوص فازی در آنها کاملاً وابسته است، لذا دمای ۶۰۰ °C 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 $a=9/247$ ، $b=3/531$ ، $c=6/569$ و $\beta=111/22$ محاسبه شد که در مقایسه با مقادیر مرجع ($a=9/265$ ، $b=3/527$ ، $c=6/588$ و $\beta=111/37$)، تایید می‌کند که ماده بدست آمده از خلوص فازی قابل قبولی برخوردار است. در ضمن به کمک رابطه دمای-شور و متوسط‌گیری از نتایج مربوط به سه پیک شاخص (۲۰۲)، (۲۰۱) و (۱۱۱)، میانگین اندازه بلورک‌ها در این نمونه در حدود ۲۶ nm تخمین زده شد.

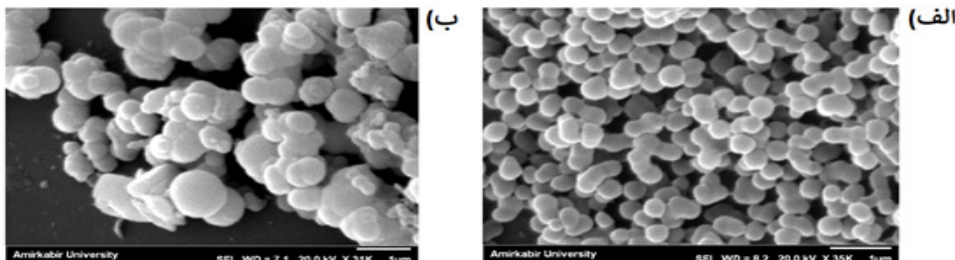
ریخت‌شناسی بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

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 پرتودهی نشان می‌دهد [۲۳، ۲۴]. همچنین ثوابت سرعت واکنش‌های فوتوکاتالیستی با استفاده از مدل سینتیکی شبه‌درجه اول (رابطه ۱) و خطی‌سازی وابستگی $\ln(C_0/C)$ برحسب زمان در جدول ۱ آورده شده است. در این معادله، C_0 و C به ترتیب غلظت ماده رنگزا در لحظه ابتدایی و در زمان t است. همچنین k ثابت واکنش با واحد min^{-1} می‌باشد.

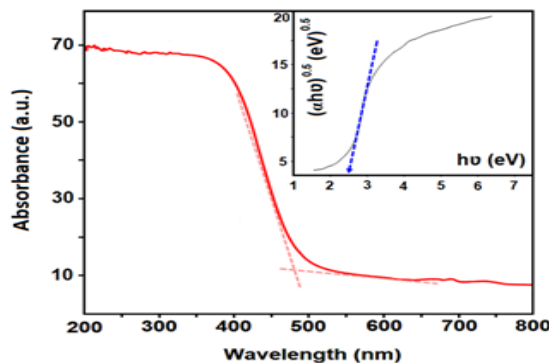
$$-\ln(C/C_0) = kt \quad (۱)$$

این نتیجه از رنگ زرد نمونه‌ها نیز قابل پیش‌بینی بود. براساس رابطه تاک، عبارت $\alpha h\nu$ با $(h\nu - E_g)^{1/k}$ متناسب است که در آن α ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν بسامد و E_g گاف انرژی است. مقدار k نیز بسته به نوع انتقال الکترونی می‌تواند ۰/۵، ۱/۵، ۲ و ۳ به ترتیب برای انتقالات مستقیم مجاز، مستقیم غیرمجاز، غیرمستقیم مجاز و غیرمستقیم غیرمجاز باشد [۲۲]. همانطور که در شکل داخلی ۳ نمایش داده شده، با فرض گاف غیرمستقیم برای نیمه‌رسانای ZnV_2O_6 برازش در ناحیه خطی برای حالتی که $k=2$ در نظر گرفته شده ترسیم گشت؛ در این شرایط گاف انرژی برای این نیمه‌رسانا در حدود ۲/۵ eV تخمین زده شد.

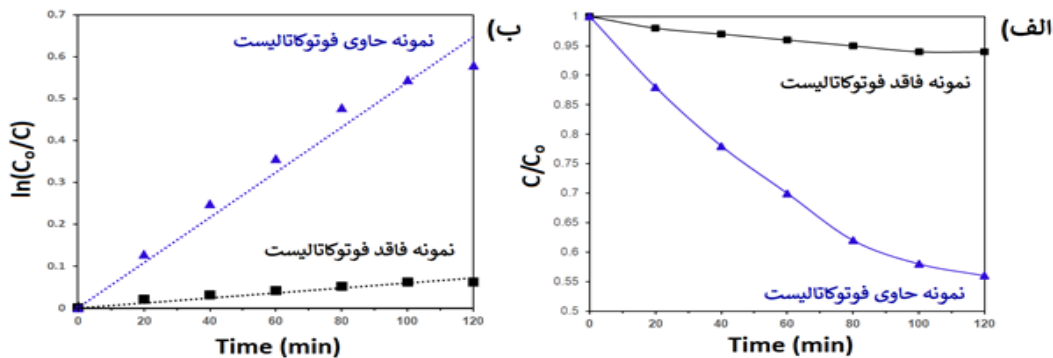
شکل ۴ (الف) رفتار تخریب ماده رنگزای رودآمین B را در دو محلول مختلف فاقد فوتوکاتالیست و حاوی پودرهای ZnV_2O_6



شکل ۲: تصاویر SEM مربوط به ZnV_2O_6 پس از تکلیس در دمای ۶۰۰ (الف) و ۶۲۵ (ب) درجه سلسیوس به مدت دو ساعت



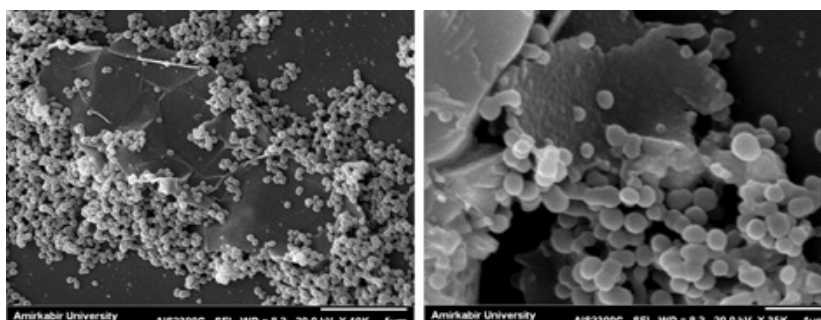
شکل ۳: طیف جذبی UV-Vis برای فوتوکاتالیست ZnV_2O_6 و نمودار تاک بدست آمده جهت تخمین گاف انرژی (تصویر داخل)



شکل ۴: فعالیت فوتوکاتالیستی ZnV_2O_6 (الف) و سینتیک واکنش تخریب ماده رنگزا (ب) برای نمونه‌های مختلف

جدول ۱: ثوابت سرعت حاصل از تطبیق مدل سینتیکی شبه درجه اول برای عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌ها

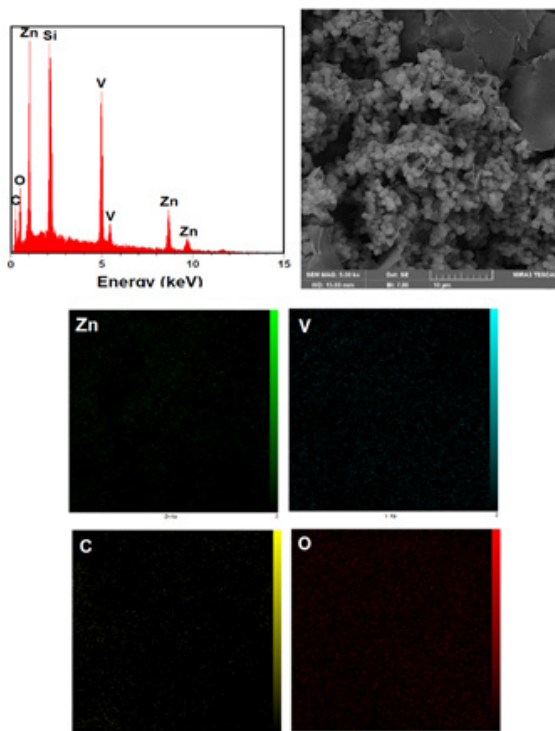
نمونه	ثابت سرعت (k) بر حسب $10^4 \times \text{min}^{-1}$	دقت خطی‌سازی (R^2)
کلونید فاقد فوتوکاتالیست	۶	۰/۹۳
کلونید حاوی فوتوکاتالیست ZnV_2O_6	۵۴	۰/۹۷



شکل ۵: ریزساختار نانوکامپوزیت‌های فوتوکاتالیستی $\text{ZnV}_2\text{O}_6/\text{rGO}$

جدول ۲: ثوابت سرعت حاصل از تطبیق مدل سینتیکی شبه درجه اول برای عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌ها

نمونه	ثابت سرعت (k) بر حسب $10^4 \times \text{min}^{-1}$	دقت خطی‌سازی (R^2)
کلونید فاقد فوتوکاتالیست	۶	۰/۹۳
کلونید حاوی فوتوکاتالیست $\text{ZnV}_2\text{O}_6/\text{rGO}$	۱۱۵	۰/۹۵

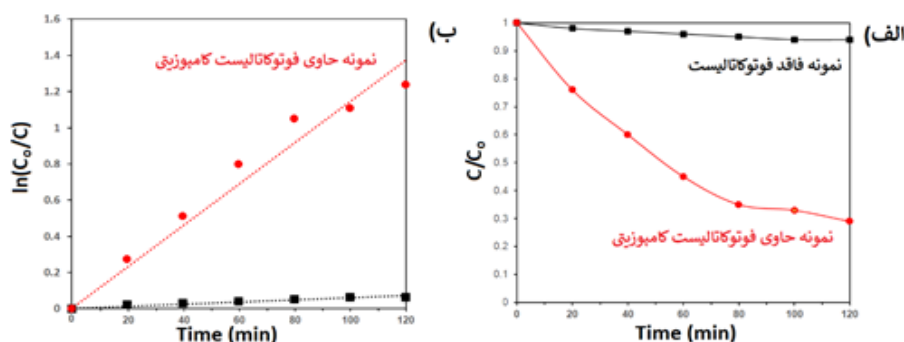


شکل ۶: نتایج مربوط به آزمون EDS برای نانوکامپوزیت‌های $\text{ZnV}_2\text{O}_6/\text{rGO}$

۲(۳) فوتوکاتالیست $\text{rGO}/\text{ZnV}_2\text{O}_6$

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نانوکامپوزیت تهیه شده، شامل ذرات کروی ZnV_2O_6 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 می‌شود که بواسطه حضور این صفحات دوبعدی، فرآیند انتقال بار در سازوکارهای فوتوکاتالیستی راحت‌تر صورت پذیرد.

همچنین جهت آنالیز عنصری نانوکامپوزیت‌ها، از طیف‌نگار پاشندگی انرژی اشعه ایکس بهره گرفته شد. در شکل ۶ طیف EDS در کنار توزیع عناصر مختلف موجود در کامپوزیت $\text{ZnV}_2\text{O}_6/\text{rGO}$ 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، ۵۲/۱۶ و ۲۱/۲۴ تایید می‌شود که این نسبت‌ها به مقادیر استوکیومتری در این فوتوکاتالیست نزدیک است. همچنین توزیع همگن عناصر مختلف در این نمونه مشهود به نظر می‌رسد.



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

پس از گذشت دو ساعت، میزان تخریب ماده رنگزا برای نمونه حاوی سامانه نانوکامپوزیتی به ۷۱٪ 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.

در نهایت به منظور ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، مجدداً از آزمون تخریب ماده رنگزای رودآمین B تحت پرتودهی استفاده شد. شکل ۷ فعالیت فوتوکاتالیستی و سینتیک واکنش تخریب ماده رنگزا را در دو محلول فاقد فوتوکاتالیست و حاوی نانوکامپوزیت‌های فوتوکاتالیستی ZnV₂O₆/rGO نشان می‌دهد؛ پس از گذشت دو ساعت، میزان تخریب ماده رنگزا به ۷۱٪ 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 علاوه بر افزایش سطح ویژه لایه فوتوکاتالیستی و جذب بیشتر نور برخوردی، با قابلیت به دام انداختن الکترون‌ها و انتقال دادن سریع آنها، از نرخ بازترکیب اکسایتون‌های به وجود آمده در فوتوکاتالیست بکاهند که این امر در نهایت به افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های برپایه ZnV₂O₆/rGO در تخریب ماده رنگزای رودآمین B منجر گردیده است.

۴ نتیجه‌گیری

بطور خلاصه، در این تحقیق یک سامانه کامپوزیتی از اختلاط فیزیکی فوتوکاتالیست‌های ZnV₂O₆ و اکسید گرافن احیا شده ساخته شد. پس از تهیه پیش‌ساز ZnV₂O₆ به روش هم‌رسوبی (بعنوان یکی از روش‌های مرسوم شیمی تر)، شرایط فرآیند تکلیس برای این نیمه‌رسانا بهینه شد. از سوی دیگر، نانوصفحات اکسید گرافن به روش هامرز بهبود یافته آماده شدند و به منظور بازآرایی ساختار sp² در آنها در یک فرآیند دومرحله‌ای احیا شدند. در روش احیای ترکیبی، ابتدا اکسید گرافن به روش شیمیایی با اسید آسکوربیک و سپس به روش حرارتی احیا گردید. نانوکامپوزیت‌های فوتوکاتالیستی ZnV₂O₆/rGO نیز از طریق اختلاط rGO با نانوساختارهای ZnV₂O₆ تحت امواج فراصوت بدست آمدند. نتایج ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌های بدست آمده حاکی از قدرت قابل قبول نانوذرات ZnV₂O₆ به دلیل گاف انرژی مناسب این نیمه‌رسانا در تخریب ماده رنگزای رودآمین B است. بعلاوه

۵ مراجع

- 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.
- [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 Multiferoic 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-