

## بررسی ویژگی جذبی و فتوکاتالیستی نانوجندسازه‌های سنتز شده بر پایه گرافن در حذف مواد رنگزای پساب‌های صنعتی

فاطمه سخائی<sup>۱</sup>، اسماعیل صلاحی<sup>۲</sup>، محمدابراهیم علیا<sup>۳\*</sup> و ایمان مباشرپور<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکتری نانوشیمی، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین‌دشت کرج، ایران

۲- استاد سرامیک، گروه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین‌دشت کرج، ایران

۳- استادیار مهندسی شیمی فرایند، گروه رنگ و محیط‌زیست، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران

۴- استادیار سرامیک، گروه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین‌دشت کرج، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۵، بازنگری: آذر ۱۳۹۵، پذیرش: بهمن ۱۳۹۵

**چکیده:** در این پژوهش، با توجه به بحران جدی کم‌آبی، ارایه راهکارهای پربازده و اقتصادی برای تصفیه و بازیابی دوباره آب‌های مصرفی، در کنار حذف مواد رنگ‌زا از این پساب‌ها مورد توجه و مطالعه قرار گرفته است. در سال‌های اخیر از میان روش‌های متعدد با بهره‌گیری از جاذب‌ها و مواد فتوکاتالیستی، استفاده از مواد کربنی مانند گرافن مورد توجه قرار دارد. گرافن به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند: امکان تولید در مقیاس انبوه با هزینه پایین، ساختار لایه‌ای دوبعدی، سطح بزرگ، حجم منافذ و امکان اصلاح سطح، جاذب خوبی برای پالایش آب به حساب می‌آید. وجود ذرات فلزی یا اکسیدهای آن‌ها از انباشتگی صفحه‌های گرافنی جلوگیری کرده در نتیجه حجم منافذ و سطح زیاد گرافن محفوظ می‌ماند. همچنین، گرافن اکسید و مشتقات آن می‌توانند با جذب انتخابی نقش مؤثری در حذف آلاینده‌ها داشته باشند. وجود گروه‌های عاملی، بستر لازم برای تشکیل کمپلکس با یون‌های فلز سنگین را فراهم می‌کند. از سوی دیگر چندسازه‌های گرافن به دلیل ساختار مسطح، شفافیت، رسانایی بالا، پایداری، طول عمر بالا، توانایی در کاهش نرخ نوترکیبی و همچنین امکان برهمکنش پای-پای بین فتوکاتالیست و مواد آلی، در معدنی سازی و بهبود فرایند فتوکاتالیستی کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده‌اند. در همین راستا، در این مقاله، ضمن بررسی فعالیت‌های پژوهشی صورت گرفته در زمینه سنتز و کاربردهای نانوجندسازه‌های سنتز شده بر پایه گرافن در حذف مواد رنگ‌زای پساب‌های رنگی، به مقایسه بازده عملکرد آن با فرایندهای فتوکاتالیستی پرداخته می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** گرافن، فتوکاتالیست، پساب، جاذب، نانوجندسازه

### مقدمه

در گروه آلاینده‌ها، رنگ‌زاها به‌طور گسترده‌ای در زمینه‌های متفاوت از قبیل نساجی، کاغذ، لاستیک، پلاستیک، چرم، لوازم‌آرایی و بهداشتی، دارویی و صنایع غذایی استفاده می‌شوند. افزایش روزافزون حجم آب مورد استفاده در صنایع متفاوت از جمله نساجی، کاغذ، پلاستیک و مواد رنگی، در کنار سایر مواد

اگرچه ۷۵٪ سطح زمین از آب تشکیل شده ولی کمبود آب یکی از چالش‌های جدی در سطح جهان به‌ویژه در سال‌های اخیر است. افزایش تقاضا به دلیل رشد سریع جمعیت، صنعتی شدن و شهرنشینی بحران تأمین آب تمیز را تشدید کرده است [۱ و ۲].

گرافن طبیعی یک شبه فلز یا یک نیم رسانا با گاف انرژی صفر است و همچنین دارای تحرک پذیری الکترونی بسیار بالا در دمای اتاق است. گرافن دولایه به عنوان نیم رسانای بدون گاف انرژی در نظر گرفته شده است [۱۹]. گرافن تک لایه و دولایه شفافیت بسیار بالا برای امواج نور در محدوده فرابنفش تا فرورسوخ از خود نشان می دهند و می توانند در ساخت الکترودهای شفاف در سلول های خورشیدی کاربرد داشته باشند [۱۹]. بر اساس گزارش ها گاف انرژی صفر گرافن تک یا کم لایه است ولی با افزایش تعداد لایه ها گاف انرژی تغییر می کند. گرافن چند لایه، مساحت سطح بسیار بالا، به تقریب قابل مقایسه با تک لایه گرافن را نشان می دهد. همچنین، گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش یافته نیز دارای گاف انرژی باریک هستند. بنابراین، به تنهایی نمی توانند فتوکاتالیست خوبی باشند ولی گرافن چند لایه قابلیت خوبی برای عامل دار شدن با مواد گوناگون به صورت کووالانسی و غیر کووالانسی از خود نشان می دهد که منجر به حل شدن آن در حلال های گوناگون می شود [۲۰].

افزون بر این، گرافن به عنوان یک بستر برای اکسیدهای فلزی با ممانعت شست و شوی اکسید فلزی در آب، طول عمر جاذب را افزایش می دهد. همچنین، گرافن مقاومت مکانیکی و استحکام نانوجندسازه را افزایش می دهد.

با این حال انتقال آلودگی از سطحی به سطح دیگر، ظرفیت جذب محدود و یا واجدبی که در این فرایندها رخ می دهد از جمله معایبی است که در گزارش های متعدد به آن ها اشاره شده است. از این رو، این روش به تنهایی نمی تواند روش کارا و سودمندی برای فرایند تصفیه باشد.

با توجه به مشکلات روش های جذبی، پژوهش های زیادی توسط پژوهشگران در زمینه روش های اکسایش پیشرفته انجام شده است. اما این روش نیز در حال حاضر دارای چالش های فراوانی است. از جمله گاف انرژی زیاد نیم رساناها، طول عمر کوتاه جفت الکترون-حفره که از عوامل مهم محدودکننده واکنش های تخریبی است. به این منظور راهکارهای متفاوتی مانند برای مهار الکترون با یک عامل مهارکننده نظیر: فلزات، مواد

شیمیایی از جمله مواد رنگزای آلی که به عنوان یکی از مواد سرطانزا شناخته می شوند از یک سو و هدر رفت ۱۰ تا ۱۵٪ این مواد شیمیایی از سوی دیگر، حجم بالایی از پساب های رنگی تولید کرده است که امکان دفع مستقیم آن ها به محیط زیست مقذور نیست. بنابراین، نگرانی های زیادی را در سراسر جهان به وجود آورده است [۳ و ۴]. از این رو، تصفیه فاضلاب خانگی و صنعتی آلوده به مواد رنگزا یک موضوع چالش برانگیز در علوم و فناوری محیط زیست است [۹ تا ۵]. برای پالایش آب روش های متفاوتی مانند جذب، روش های اکسایش پیشرفته، اسمز معکوس، فیلتراسیون، ته نشینی، گندزدایی و غیره مورد بررسی قرار گرفته اند. ولی از آن جایی که رنگ ها در برابر برخی روش ها به ویژه روش های زیستی پایدار هستند. روش های اکسایش پیشرفته مانند: تخریب نوری، تخریب زیستی و عوامل اکسیدکننده یکی از کارآمدترین روش ها برای حذف رنگ های آلی به حساب می آیند [۱۰ تا ۱۲]. برای مثال، روش جذب مزایای زیادی نسبت به سایر روش ها دارد. سهولت روش کار، عدم تولید مواد جانبی و پرخطر، امکان حذف بیشتر آلاینده ها به ویژه فلزات سنگین که امکان تخریب یا تجزیه آن ها با فرایندهای فتوکاتالیستی نیست، از مزایای روش جذب محسوب می شود. از جمله جاذب ها به مواد کربنی مانند کربن فعال و نانولوله های کربنی به لحاظ کم هزینه بودن، طبیعت بی خطر، در دسترس بودن و سهولت استفاده می توان اشاره کرد [۱۳ تا ۱۵]. گرافن از دیگر مواد کربنی است، که سال های اخیر توجه محافل علمی را به خود جلب کرده است. این ماده در سال ۲۰۰۴ توسط Geim و همکارش کشف شد [۱۶]. و از آن به بعد پژوهش ها در رابطه با کاربردهای گرافن رونق گرفت [۱۶ و ۱۷]. گرافن و گرافن عامل دار جاذب خوبی برای پالایش آب به دلیل تولید در مقیاس انبوه با هزینه پایین، ساختار لایه ای دوبعدی، سطح بزرگ، حجم منافذ و حضور گروه های عاملی بر روی سطح به حساب می آیند. نانوذرات معدنی در نانوجندسازهای گرافن دوبعدی از کلوخه شدن این ماده جلوگیری کرد در نتیجه حجم منافذ و سطح زیاد گرافن محفوظ می ماند [۵ تا ۹، ۱۳ و ۱۸].

روش‌های متفاوت سنتز نانوچندسازه‌های بر پایه گرافن  
روش‌های سنتز و عامل دار کردن بر پایه برهمکنش‌های غیر کووالانسی  
یکی از روش‌های رایج، روش‌های سنتز بر پایه برهمکنش‌های  
غیر کووالانسی است، که ناشی از برهمکنش‌های الکترواستاتیکی،  
برهم‌کنش‌های با گونه‌های آب‌گریز و برهمکنش‌های پای-پای  
بین گونه‌های آلی، پلیمری و یا سورفکتانت‌ها با گرافن است،  
و تغییر مؤثری در سطح گرافن ایجاد می‌کند. به‌طور معمول این  
برهمکنش‌ها در روش‌های درجا با گرافن اکسید و سپس کاهش  
گرافن اکسید به وجود می‌آید [۳۶ و ۳۷].

روش‌های سنتز و عامل دار کردن بر پایه برهمکنش‌های کووالانسی  
این برهم‌کنش‌ها نیز از روش‌هایی است که می‌توان با آن  
نانوچندسازه گرافن را سنتز کرد. گرافن و گرافن اکسید می‌توانند با  
آمیدها، نمک‌های دی‌آزونیوم، بسیار و ... حتی نانوذرات پیوندهای  
کووالانسی برقرار کند. آمیدها به‌طور گسترده برای عامل‌دار کردن  
گرافن از طریق پیوند کووالانسی استفاده می‌شوند [۳۷ و ۳۸].  
در ادامه به‌طور اجمالی به شرح برخی روش‌های بر پایه  
برهم‌کنش‌های کووالانسی و غیر کووالانسی پرداخته می‌شود.

روش‌های درجا رسوب‌دهی الکتروکاتالیست<sup>۱</sup> و الکتروشیمیایی<sup>۲</sup>  
در روش الکتروشیمیایی که سریع و آسان و از روش‌های سبز  
به حساب می‌آید، نانومیلها، نانوذرات و نانولایه‌ها در واکنش‌های  
درجا و با انتخاب یک پیش ماده مناسب می‌توانند بر روی  
ورقه‌های گرافنی رسوب‌دهی شوند. که روشی مناسب برای تهیه  
نانوچندسازه‌های متفاوت گرافن با فلزات و اکسیدهای فلزی  
به حساب می‌آید. در روش الکتروشیمیایی ابتدا گرافن اکسید بر  
روی الکتروکاتالیست لایه نشانی و سپس الکتروکاتالیست  
شامل پیش ماده فلزی برای انجام سنتز الکتروشیمیایی غوطه‌ور  
می‌شود. امروزه بسیاری از فلزات مانند طلا و پلاتین و یا فلزات  
نجیب را به روش الکتروشیمیایی و با اعمال پتانسیل مورد نیاز  
بر روی گرافن رسوب‌دهی می‌کنند با همین روش اکسیدهای

کربنی، و پلیمرها و نانوذرات اکسید فلزی مورد توجه قرار گرفته و جز  
مطلوب‌ترین روش‌ها محسوب می‌شود [۱۰ تا ۱۵، ۱۷ و ۲۲ تا ۲۵].  
در این راستا، پژوهش‌های زیادی در مورد استفاده از  
چندسازه‌های گرافن به دلیل امکان برهمکنش و تشکیل کمپلکس،  
برهمکنش پای-پای بین فتوکاتالیست و مواد آلی که امکان جذب  
مواد آلی را بر سطح فتوکاتالیست افزایش می‌دهد، ساختار مسطح،  
شفافیت عالی، رسانایی و تحرک الکترونی بالا، رسانایی، پایداری  
و توانایی گرافن در کاهش نرخ بازترکیبی، در تصفیه آب به‌عنوان  
نانوفتوکاتالیست، به عمل آمده است. لازم به یادآوری است، نیاز  
به فتوکاتالیست‌های با گاف انرژی حدود ۲ eV به‌منظور انجام  
فرایندهای فتوکاتالیستی تحت تابش نور مرئی، سطح پتانسیل  
اکسایشی آب ( $H_2O/O_2$ ) و کاهش ( $H_2/H^+$ ) که می‌بایست بین  
کمینه نوار رسانش و بیشینه نوار ظرفیت قرار گیرد، سطح ویژه  
بالا و قابلیت غلبه بر بازترکیبی از جمله مواردی است که حاکی  
از اهمیت پرداختن به چندسازه‌های گرافنی است [۱۷، ۲۲ و ۲۶].  
نقش‌های متعدد نانوچندسازه‌های اکسید فلز/گرافن از جمله  
فتوکاتالیستی، جذب‌کننده‌های سطحی و غشا و همچنین  
ویژگی‌های ضد میکروبی برخی از آن‌ها، این نانو ساختارها را  
به‌عنوان یک بستر مناسب برای حذف و تخریب همه آلاینده‌های  
آب از جمله مولکول‌های آلی، یون‌های فلزات سنگین موجود در  
آب و عوامل بیماری‌زا معرفی می‌کند که در این پژوهش به‌برخی از  
پژوهش‌ها که تاکنون در مورد روش سنتز و کاربرد نانوچندسازه‌های  
گرافنی در مدیریت آلودگی‌های زیست‌محیطی انجام شده، با تأکید  
بر استفاده در حذف آلاینده‌های موجود در آب و پالایش آب پرداخته  
می‌شود [۱، ۲، ۵ تا ۹، ۱۳ تا ۱۵، ۱۷، ۱۸، ۲۲ و ۲۷ تا ۳۵].

روش‌های متفاوتی برای سنتز نانوچندسازه‌ها و عامل‌دار کردن  
گرافن بر پایه برهمکنش‌های کووالانسی یا غیر کووالانسی مانند  
رسوب الکتروشیمیایی، الکتروفورز، آب گرمایی، حلال گرمایی،  
رسوب‌دهی فیزیکی و واکنش‌های فتوشیمیایی وجود دارد با این  
حال هر کدام از این روش‌ها کاستی‌ها و مزایای خود را دارند که  
در این مقاله به‌طور اجمالی به آن پرداخته خواهد شد.

1. Electroless deposition

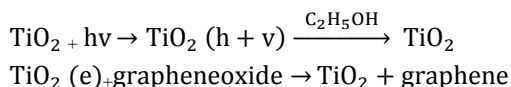
2. Electrochemical deposition

روش الکتروشیمیایی به محض اعمال ولتاژ یا جریان، نانوذرات فلزی را می‌توان از محلول به دست آورد.

الکتروفورز یکی دیگر از روش‌های مناسب برای سنتز نانوجندسازهای گرافن به حساب می‌آید. در این روش که در حقیقت حرکت ذرات در یک مایع تحت میدان الکتریکی است، گرافن و دیگر مواد را می‌توان با این روش به طور مستقیم بر روی الکترودها یا بسترهای متفاوت رسوب‌گذاری کرد [۴۷ تا ۵۰].

### کاهش فتوشیمیایی<sup>۲</sup>

در این روش، تحت تابش نور و در حضور گرافن برخی واکنش‌های فتوشیمیایی رخ می‌دهد که نتیجه آن تهیه نانوجندسازهای گرافن خواهد بود. مانند نانوجندسازهای گرافن-TiO<sub>2</sub> که در آن مخلوط گرافن اکسید و تیتانیوم دی‌اکسید در اتانول تحت تابش نور قرار گرفته و در اثر واکنش فتوالکتروشیمیایی، گرافن اکسید از تیتانیوم دی‌اکسید، الکترون دریافت کرده و بدین ترتیب گرافن اکسید کاهش یافته به دست می‌آید [۵۱ تا ۵۳].



رسوب‌دهی فیزیکی بخار (PVD)<sup>۳</sup> و رسوب‌دهی شیمیایی بخار (CVD)<sup>۴</sup>

رسوب مستقیم مواد بر روی گرافن به وسیله روش رسوب‌دهی فیزیکی، مانند رسوب‌دهی CVD (فرایندی است که برای لایه نشانی مواد جامد با خلوص بالا و کارایی بالا بر روی یک سطح بستر مورد استفاده قرار می‌گیرد). یا رسوب‌دهی لایه اتمی<sup>۵</sup>، از دیگر روش‌های سنتز نانوجندسازهای گرافن گزارش شده در مقاله‌ها است که به نسبت روش‌های رسوب‌دهی فیزیکی و شیمیایی بخار از پایداری مناسب‌تری برخوردار است.

رسوب‌دهی لایه اتمی در حقیقت روش رشد لایه نازک یکنواخت با کنترل دقت اتمی و ضخامت لایه است. امروزه این روش برای دی‌الکتریک‌ها و اکسیدهای فلزی برای کنترل ریخت و فاز آن‌ها

فلزی را با ریخت‌های متفاوت لایه نشانی کردند که از الکترولیت به عنوان محلول دارای پیش ماده موردنظر یا برای تأمین pH استفاده شده است.

روش رسوب‌دهی الکترولیس نیز از دیگر روش‌های رسوب‌گذاری فلز بر سطح گرافن است با این تفاوت که در این روش بدون استفاده از عامل‌های کاهنده شیمیایی و صرفاً بر مبنای پتانسیلی کاهش استاندارد و تفاوت پتانسیل کاهشی یون‌های فلز و گرافن لایه نشانی صورت می‌گیرد. در این روش سلول گالوانی شامل کاتیون فلزی و بارهای منفی GO/RGO تشکیل می‌شود که این امر می‌تواند به صورت درجا موجب کاهش یون‌های فلزی به فلز بر روی ورقه‌های GO/RGO شود. برای مثال، تعلیق گرافن اکسید در محلول نقره نیترات به دلیل پتانسیلی کاهش گرافن اکسید +۰٫۳۸ V در نقش الکترون‌دهنده به یون‌های نقره با پتانسیل کاهشی +۰٫۷۳ V موجب کاهش یون‌های نقره و رسوب‌گذاری آن‌ها بر روی ورقه‌های گرافن اکسید کاهش یافته می‌شود [۳۶، ۳۹ تا ۴۳].

### روش‌های آب گرمایی<sup>۱</sup> و حلال گرمایی<sup>۲</sup>

در این روش پیش ماده‌ها و گرافن یا اغلب گرافن اکسید ابتدا با حلال مخلوط می‌شوند و سپس به اتوکلاو که به طور معمول دیواره داخلی آن از جنس تفلون است، انتقال داده شده و مهر و موم می‌شود. دما و در برخی از انواع پیشرفته‌تر آن فشار موردنظر اعمال می‌شود که در اثر دما و فشار امکان تشکیل پیوندهای کووالانسی بین گرافن اکسید یا گرافن و واکنش‌دهنده‌ها وجود دارد. افزون بر این کاهش گرافن اکسید نیز تحت دما و فشار اعمال شده صورت می‌گیرد. لازم به یادآوری است این روش یکی از پرکاربردترین روش‌های کاهش گرافن اکسید است [۴۴ تا ۴۶].

### روش‌های الکتروشیمیایی و الکتروفورز

از روش‌های پرطرفدار در سنتز نانوجندسازهای گرافن، روش‌های الکتروشیمیایی و الکتروفورز است که در آن آلیاژ و اکسید فلزی بر روی ورقه‌های گرافن رسوب‌دهی می‌شوند در

1. Hydrothermal                      2. Solvothermal                      3. Photochemical reduction                      4. Physical vapor deposition  
5. Chemical vapor deposition                      6. Atomic layer deposition

زمان جذب کاهش و افزایش ظرفیت بهتر در حذف بی‌رودامین مشاهده می‌شود که می‌توان به افزایش سطح و مکان‌های فعال در دسترس نسبت داد. زیرا نانوذرات قادرند قابلیت انباشته شدن RGO را کاهش دهند [۵۹].

Mater و همکارانش نانولوله‌های هالوسیت  $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$  را بر روی ورقه‌ی گرافن اکسید با توجه به برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و به‌روش خود تجمعی بارگذاری کردند و افزون بر این اصلاح سطحی با استفاده از گاما آمینوپروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان به‌منظور مثبت شدن بارهای سطحی خارجی‌ترین سطح انجام شد. در این گزارش آمده است؛ قرار گرفتن نانولوله‌های هالوسیت بین صفحه‌های گرافنی سطح ویژه را به‌طور مؤثری افزایش داده همچنین، حجم حفره‌ها را زیاد می‌کند. از طرفی مشکل بازیافت نانوجندساز هالوسیت-گرافن اکسید کاهش‌یافته (HNTs@rGO) از محیط آبی بعد از فرایند جذب، به‌دلیل چگالی بالای هالوسیت با وجود پراکندگی زیاد ناشی از سطح آب‌دوست نانولوله‌های هالوسیت، تسهیل شده است [۶۰].

چندسازهای  $GNS/Fe_3O_4$  با قابلیت جذب بسیار بالا به‌طور مستقیم در یک روش یک مرحله‌ای حلال گرمایی در واکنش تبدیل درجا از  $FeCl_3$  به  $Fe_3O_4$  و کاهش هم‌زمان گرافن اکسید در محلول اتیلن گلیکول تولید شد. چندساز به‌دست آمده، شامل ترکیبی از  $Fe_3O_4$  و گرافن بوده و نرخ جذب سریع رنگ‌زاتیلین بلو (MB) در آب، به جاذبه الکترواستاتیک بین سطح منفی گروه‌های حاوی اکسیژن و رنگ‌زای کاتیونی MB و برهم‌کنش‌های بین مولکول‌های MB و حلقه آروماتیک گرافن نسبت داده شده است [۲۰].

ابر پارامغناطیس‌های گرافن- $Fe_3O_4$  به‌روش حلال گرمایی سنتز شد و اثر این هیبرید بر روی جذب پاراوزانیلین مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌ها نشان داد ۰٫۵ گرم بر لیتر این جاذب در زمان کمتر از ۱۰ دقیقه ۹۷٪ رنگ‌زا را جذب کرده و پس از نیم ساعت مقدار جذب شده به ۹۹٫۵٪ رسیده که این مقدار جذب افزایش سطح ویژه‌ی جاذب، نیروی واندروالس بین آرایه‌های هگزگونال گرافن و حلقه آروماتیک رنگ‌زا و برهم‌کنش پای-

رایج شده است ولی اکسیدهای فلزی تنها بر روی لبه‌ها و نقص‌های مکان‌هایی که بیشتر در گرافن اکسید وجود دارد، مشاهده می‌شوند. (که خود یک روش مناسب برای شناسایی گرافن دارای نقص است) و نمی‌توانند به‌دلیل نداشتن گروه عاملی به‌طور مستقیم بر روی گرافن به‌طور یکنواخت بارگذاری شوند، به‌همین منظور از ترکیب آلی یا ترکیبات دارای گروه‌های عاملی استفاده می‌شود. نانوذرات فلزی به‌طور فیزیکی بر روی سطح گرافن اصلاح‌شده به‌روش شیمیایی با کنترل اندازه و چگالی به‌وسیله روش رسوب‌دهی بخار فیزیکی، رسوب‌دهی می‌شوند [۳۶، ۵۴ و ۵۵].

از دیگر روش‌هایی که می‌توان برای سنتز نانوجندسازهای گرافن نام برد، روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار است. در این روش به‌طور معمول گرافن به‌عنوان بستر به‌کار برده می‌شود و نتیجه آن یک ساختار همگن از گرافن با مواد است. نانولوله‌های کربنی و اکسیدهای فلزی در این روش به‌خوبی می‌توانند در سطح گرافن رشد کنند [۵۶ و ۵۷].

بررسی عملکرد نانوجندسازهای سنتز شده بر پایه گرافن در پالایش آب‌های آلوده

مروری بر مطالعه‌های انجام شده در بررسی عملکرد نانوجندسازهای سنتز شده بر پایه گرافن در جذب سطحی آلاینده‌های آلی

مواد مبتنی بر گرافن به‌دلیل سطح ویژه بالا و امکان برهم‌کنش با مواد آلی در جذب آلاینده‌های آلی در قالب مواد رنگ‌زا، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای، و بنزین استفاده شده‌اند. Li و همکارانش نانوجندساز مغناطیسی RGO-Ni را با کاهش هم‌زمان گرافن اکسید (GO) و نیکل (II) کلرید ( $NiCl_2$ ) با استفاده از هیدرازین تهیه کردند. نمونه سنتز شده، بی‌رودامین و متیلن آبی را در زمان ۴ ساعت به‌طور کامل جذب کرد [۵۸].

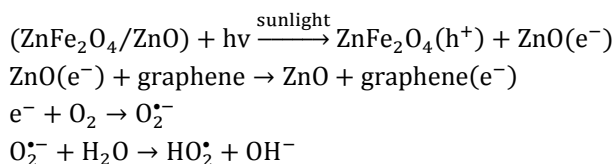
مطالعات انجام شده توسط L. Sun بیانگر آن است که با استفاده از نانوذرات فلز/ اکسید فلزی و در نتیجه تغییر ویژگی مواد نانوجندساز، توانایی بازیافت، زمان جذب و ظرفیت‌های جذب را می‌توان بهبود داد. در مطالعات آن‌ها با استفاده از نانوجندساز گرافن- هماتیت فرومغناطیسی مانند RGO-Cu<sub>2</sub>O

$Fe_3O_4$  و رنگ‌زا عنوان شده است. افزون بر این در گزارش آمده است که تعداد مکان‌های فعال از مولکول‌های رنگ‌زا بیشتر است و این عوامل فرایند جذب را بهبود می‌بخشد. از طرفی وجود آهن صفر ظرفیتی در این چندسازه تخریب رنگ‌زای به‌دست آمده را فراهم می‌کند. قدرت جذب بالا، عملکرد سریع، توانایی تخریب رنگ‌زا، و سادگی در جداسازی به‌عنوان مزایای چندسازه سنتز شده توسط Zhang و همکارانش یاد شده است [۶۴].

مروری بر مطالعات انجام شده بر نانوجندسازهای سنتز شده بر پایه گرافن در تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی

مواد مبتنی بر گرافن به‌دلیل سطح ویژه بالای گرافن، رسانایی گرافن و در نتیجه امکان جلوگیری از بازترکیبی الکترون-حفره در سال‌های اخیر مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته‌اند، که در این مبحث به‌طور اجمالی به عملکرد کامپوزیت‌های مبتنی بر گرافن و سازوکار تخریب فتوکاتالیستی اشاره می‌شود.

L. Sun و همکارانش نانوجندسازهای  $ZnFe_2O_4/ZnO$  مغناطیسی قابل بازیافت را سنتز، سپس بر سطح گرافن اکسید با مقادیر متفاوت تثبیت کردند. این نانوجندسازها فعالیت فتوکاتالیستی مطلوبی در برابر نور خورشید به‌ویژه با نسبت مولی  $ZnFe_2O_4$  به  $ZnO$  برابر با ۰/۱ و نسبت مولی گرافن به  $ZnFe_2O_4/ZnO$  برابر با ۰/۰۴ نشان داد. در این کار پژوهشی، گاف انرژی باریک  $ZnFe_2O_4$  و توانایی فوق‌العاده‌ی گرافن در انتقال الکترون، در مجموع موجب بهبود فعالیت فتوکاتالیستی در حضور نور خورشید شده است. افزون بر این، تفاوت ساختاری نوار  $ZnO$  با  $ZnFe_2O_4$  موجب تسهیل انتقال الکترون<sup>۳</sup> تهییج شده از نوار رسانایی  $ZnFe_2O_4$  به نوار رسانایی  $ZnO$  و مهاجرت حفره‌ها از نوار ظرفیت  $ZnO$  به نوار ظرفیت  $ZnFe_2O_4$  شده است [۶۵].



بین حلقه‌های بنزنی رنگ و پای غیر مستقر گرافن نسبت داده شده است [۴۵].

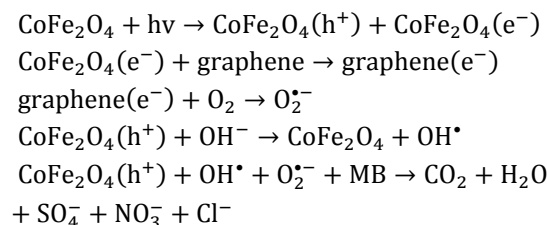
نانوجندسازه پلی ۴- استایرن سولفونیک اسید- کو -مالتیک اسید- سدیم اصلاح‌شده با مگنتیت گرافن اکسید کاهش‌یافته (PSSMA/M-RGO) به‌روش حلال گرمایی توسط Song و همکارانش سنتز شد و عملکرد چندسازه بر جذب متیلن بلو (MB)، بلور بنفش (CV) و بازیک فوشین (BF) مورد ارزشیابی قرار داده شد. نتیجه‌های گزارش شده بیانگر افزایش ظرفیت جذب چندسازه و حذف مؤثر هر سه رنگ‌زای کاتیونی است که ناشی از برهم‌کنش الکترواستاتیکی بارهای منفی چندسازه با بارهای مثبت مواد رنگ‌زا است. این چندسازه کم‌هزینه به‌دلیل ویژگی مغناطیسی تحت میدان‌های خارجی به‌سهولت از محیط آب جدا می‌شود. همچنین، با محلول سدیم هیدروکسید و اتانول قابل احیا و بازیابی است [۶۱].

در مطالعه دیگری توسط Dong و همکاران سنتز هیبریدهای سه‌بعدی گرافن و نانولوله کربنی یکپارچه شده با استفاده از روش دومرحله‌ای رسوب شیمیایی بخار انجام شد. این فوم ۳ D مشابه اسفنج ملامین پوشش داده شده با RGO با گزینش پذیری کامل روغن و حلال‌های آلی را از آب آلوده حذف کرد. نکته جالب توجه، مساحت سطح ویژه زیاد برای جذب در این فوم‌های سه‌بعدی است که دلیل مهمی برای قلمداد کردن آن‌ها به‌عنوان جاذب‌هایی با کارایی فوق‌العاده است [۶۲].

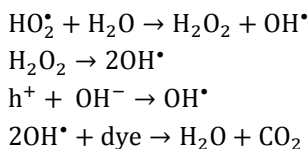
در یکی دیگر از پژوهش‌ها Nguyen و همکارانش نشان داده‌اند که چندسازه P25-RGO را می‌توان برای جذب متیلن بلو از محلول آبی به‌کار برد ظرفیت جذب بالاتر در فرایند خودآرای P25 در مقایسه با نانوروبان‌ها<sup>۱</sup> یا نانولوله‌ها مشاهده شد. که این افزایش در جذب می‌تواند به افزایش سطح ویژه‌ی نانوروبانها<sup>۲</sup> نسبت به سایر نانو ساختارها مربوط باشد [۶۳].

چندسازه گرافن/ $Fe_3O_4$  توسط Zhang سنتز شده است. هدف از سنتز این چندسازه استفاده از برهم‌کنش‌های پای- پای بین گرافن و حلقه بنزنی رنگ‌زا و برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین

Fu و همکاران CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Graphene با مقادیرهای متفاوت گرافن ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۵۰٪ سنتز و ویژگی فتوکاتالیستی آن‌ها بر روی متیلن بلو، بی‌رودامین، متیل اورنژ، بلک اکتیو، BL-G و RGB قرمز فعال را تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار دادند. این گروه پژوهشی افزایش چشمگیر در فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌ها به‌ویژه نمونه دارای ۴۰٪ گرافن را به کاهش مؤثر گرافن اکسید و هدایت فوق‌العاده گرافن که جدایی مؤثر الکترون-حفره را موجب شده، نسبت دادند و سازوکار زیر را با توجه به تجزیه‌های انجام شده ارائه کردند. هدف از نانوجندساز کبالت فریت-گرافن اکسید این است که کبالت فریت به‌تنهایی در حضور نور مرئی به دلیل گاف انرژی باریک، فتوکاتالیست خوبی نیست اما ترکیب آن با گرافن این محدودیت را برطرف می‌کند. به‌همین منظور در طرح پژوهشی نانوجندساز کبالت-گرافن اکسید به‌روش آب گرمایی سنتز شده است. نتیجه‌های امیدانس بیانگر کاهش مقاومت در انتقال الکترون است که به گرافن اکسید کاهش یافته و کاهش شدید گرافن اکسید به‌روش آب گرمایی نسبت داده شده است. طیف UV مربوط به گرافن اکسید در ۲۳۰ نانومتر که مربوط به انتقال الکترونی پای-پای است، با کاهش گرافن اکسید به طول‌موج‌های بالاتر انتقال می‌یابد. در چندسازه دارای ۴۰٪ کبالت فریت این نوار از بین رفته و نواری در ناحیه مرئی ظاهر می‌شود که بیانگر این است که هیبرید می‌تواند یک فتوکاتالیست در ناحیه مرئی باشد [۹].



Rao و همکارانش، چندسازه نانوذرات TiO<sub>2</sub> با گرافن خالص را سنتز کردند. آن‌ها همچنین گرافن اکسید را با بور و نیتروژن آلوده و اثر آن‌ها را در تخریب بی‌رودامین و متیلن بلو را بررسی کردند. با توجه به این‌که متیلن بلو یک الکترون دهنده خوب با انرژی یونش کم است، با برهم‌کنش قوی با گرافن آلائیده شده با بور،



در مورد نانوجندسازهای گرافن-تیتانیوم دی‌اکسید گزارش‌های بسیاری دریافت شده است. آنچه از این پژوهش‌ها دریافت می‌شود، این است که فعالیت فتوکاتالیستی به‌شدت به برهم‌کنش تیتانیوم دی‌اکسید و گرافن وابسته است، زیرا این پیوند جدایی الکترون-حفره را فراهم می‌کند و در نتیجه نوترکیبی را به تعویق می‌اندازد. همچنین، محتوا و درصد گرافن نقش کلیدی در فعالیت فتوکاتالیستی این هیبریدهای نانوجندسازهای ایفا می‌کند. زیرا از یک‌سو افزایش محتوای گرافن فعالیت فتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد از سوی دیگر افزایش درصد گرافن از یک حد خاص موجب افزایش جذب و پراکندگی فوتون به‌وسیله اتم‌های کربن می‌شود.

در همین راستا، Wang و همکارانش آستانه گرافن در نانوجندساز تیتانیوم دی‌اکسید را ۰.۰۵٪ گزارش کرده‌اند. در رشد درجا گرافن روی تیتانیوم دی‌اکسید یا برعکس، فعالیت فتوکاتالیستی بیشتر می‌شود. وانگ و همکارانش در یک روش درجا فعالیت فتوکاتالیستی را به میزان دو و نیم برابر در مقایسه با تیتانیوم دی‌اکسید (دگوسا) افزایش داده‌اند [۶۶].

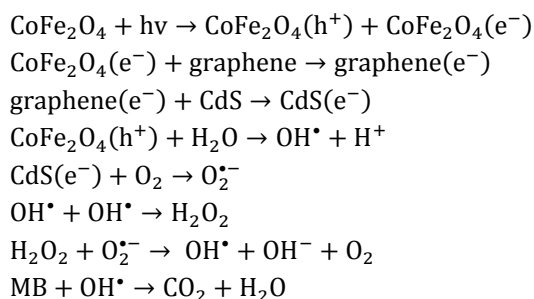
Liang و همکارانش رشد یکنواخت تیتانیوم دی‌اکسید به‌طور مستقیم روی گرافن اکسید را از طریق آبکافت و شرایط آب گرمایی گزارش کردند. این هیبرید فعالیت فتوکاتالیستی و سرعت تخریب را نسبت به P25 حدود سه برابر افزایش داده که به افزایش مساحت سطح ویژه و پیوند بین گرافن و تیتانیوم دی‌اکسید نسبت داده شده است [۶۷].

سرعت تخریب اسید نارنجی ۷ (AO7) برای فیلم ماکروپور-مزوپور تیتانیا بدون و با گرافن ۱۱ و ۱۷ بیشتر از تیتانیای مزوپور خالص بود. بهبود عملکرد کاتالیستی مربوط به افزایش مکان‌های در دسترس برای تخریب فتوکاتالیستی به‌دلیل حضور گرافن دوبعدی گزارش شده است [۶۸].

به‌عنوان یک گروه با کمبود الکترون، به‌سرعت تخریب می‌شود. از سوی دیگر بی‌رودامین الکترون دهنده خوب نیست و به‌دلیل انرژی یونش بالاتر به‌وسیله‌ی برهم‌کنش شدید با گرافن آلاینده شده با نیتروژن، به‌عنوان گروه غنی از الکترون به‌سرعت تخریب می‌شود [۶۹].

هیبرید سه‌تایی Gr-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و Gr-CdS، CdS/Gr-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به‌روش حلال گرمایی توسط Y.Hu و همکارانش سنتز شد. آن‌ها در حقیقت با استفاده از خواص فتوکاتالیستی CdS به‌عنوان فتوکاتالیست نوع n، CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به‌عنوان فتوکاتالیست نوع p، گرافن به‌منظور پل بین این دو فتوکاتالیست و انتقال الکترون از فتوکاتالیست نوع n به فتوکاتالیست نوع p شرایط را برای جدایی مؤثر الکترون حفره فراهم آورده و درعین‌حال با توجه به نوار گاف بسیار باریک فریت کبالت با بهره‌گیری از نور لامپ مرئی ویژگی فتوکاتالیستی هیبرید سه‌تایی یاد شده را مورد بررسی قرار دادند. بهره فتوکاتالیستی نمونه‌های مورد آزمون در جدول ۱ آورده شده است. این گروه سازوکار زیر را برای فتوکاتالیست هیبریدی سنتز شده، پیشنهاد کردند [۷۰].

Gr-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و Gr-CdS، CdS/Gr-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به‌روش حلال گرمایی توسط Y.Hu و همکارانش سنتز شد. آن‌ها در حقیقت با استفاده از خواص فتوکاتالیستی CdS به‌عنوان فتوکاتالیست نوع n، CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به‌عنوان فتوکاتالیست نوع p، گرافن به‌منظور پل بین این دو فتوکاتالیست و انتقال الکترون از فتوکاتالیست نوع n به فتوکاتالیست نوع p شرایط را برای جدایی مؤثر الکترون حفره فراهم آورده و درعین‌حال با توجه به نوار گاف بسیار باریک فریت کبالت با بهره‌گیری از نور لامپ مرئی ویژگی فتوکاتالیستی هیبرید سه‌تایی یاد شده را مورد بررسی قرار دادند. بهره فتوکاتالیستی نمونه‌های مورد آزمون در جدول ۱ آورده شده است. این گروه سازوکار زیر را برای فتوکاتالیست هیبریدی سنتز شده، پیشنهاد کردند [۷۰].



جدول ۱ درصد بهره فتوکاتالیستی نمونه‌های موردنظر [۷۰]

نمونه	بهره فتوکاتالیستی (%)
Cds	۱۷
گرافن	۳۰
Cr-Cds	۳۵
Cr-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	۷
Cr-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Cds	۸۰

به‌تازگی توسط Humaira و همکاران نانوجندساز به‌تازگی توسط Humaira و همکاران نانوجندساز SnO<sub>2</sub>-RGO با افزایش فعالیت فتوکاتالیستی و تخریب رنگ متیلن‌بلو در زیر نور خورشید در مقایسه با نانوذرات SnO<sub>2</sub> ارایه شده است. نتیجه‌های به‌دست آمده از یک کار مشابه توسط Zhang و همکارانش بهبود قابل توجه در تخریب فتوکاتالیستی را نشان می‌دهد. آن‌ها بر این اعتقاد هستند که این افزایش به‌علت توزیع نانوذرات SnO<sub>2</sub> بر روی سطح RGO است که، منجر به بهبود رسانایی و جدایی بار در چندسازه می‌شود [۷۱].

Hou و همکارانش هیدروژل‌های چندسازه گرافن-(P25) تیتانیا را سنتز کردند آن‌ها هیدروژل‌های چندسازه گرافن-P25، گرافن، گرافن-MWCNT و گرافن-P25-MWCNT را از خود تجمعی محلول‌های حاوی گرافن اکسید (GO)، MWCNT و P25 با به‌کارگیری L-اسکوربیک اسید برای تهیه ژل و هیدرازین به‌عنوان کاهنده و در دمای اتاق سنتز و هیدروژل‌های گرافن اکسید را عامل‌دار کردند. در این گزارش آمده است؛ بازسازی تدریجی و برهم‌کنش قوی پای-پای ورقه‌های اکسید گرافیت کاهش یافته دلیل اصلی برای ژلاتینی شدن است. آن‌ها دریافته‌اند این هیدروژل‌های مبتنی بر گرافن دارای ساختار سه‌بعدی بوده و عملکرد فتوکاتالیستی قابل توجهی در تخریب رنگ متیلن‌بلو دارند به‌طوری‌که ۹۶٪ رنگ‌زای متیلن‌بلو با به‌کارگیری گرافن-P25 با شبکه سه‌بعدی در مقایسه با گرافن-P25 و P25 (به ترتیب ۷۳٪ و ۶۸٪) در کمتر از یک ساعت تخریب شد. همچنین برای تخریب کامل متیلن‌بلو با استفاده از هیدروژل کامپوزیت گرافن-P25 تنها ۱ ساعت زمان کافی است ولی هیدروژل‌های چندسازه گرافن-P25-MWCNT و P25 بیش از ۳ ساعت زمان برای تخریب کامل نیاز دارند. در مقایسه با گرافن-P25 دوبعدی که ۸۵٪ تخریب در ۵۵ دقیقه گزارش شده، تخریب

از یک روش حلال گرمایی هیبریدهای RGO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



بیشتر به شبکه سه‌بعدی گرافن نسبت داده شده است. از دیگر موارد مورد اشاره توسط این گروه کاهش نوار گاف گرافن-P25 به  $3.06$  نسبت به  $3.22$  eV P25 و پایداری مواد مبتنی بر گرافن است که می‌توانند در مقیاس میکروسکوپی به دلیل قابلیت جذب بالا (ظرفیت جذب  $87.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) برای پاک‌سازی محیط‌زیست به کار روند [۷۲]. گزارش سنتز سریع و آسان برای کامپوزیت هیبریدی روی اکسید - اکسید گرافن به کمک مایکروویو به وسیله کاهش دادن GO پراکنده شده در حضور روی نیترات توسط Lv و همکارانش ارائه شده است. نتیجه‌ها حاکی از نقش مهم اکسید گرافن کاهش یافته در بهبود عملکرد فتوکاتالیستی است. آن‌ها بیان کرده‌اند که گرافن اکسید کاهش یافته با درصد ورنی  $1.1\%$  در کامپوزیت، بازده تخریبی را به  $88\%$  افزایش داده است که در مقایسه با روی اکسید خالص ( $68\%$ )، نشان می‌دهد که می‌تواند به دلیل افزایش شدت جذب نور و کاهش نوترکیبی الکترون-حفره باشد [۷۳].

در طی یک فرایند آب گرمایی کاهش گرافن اکسید و بارگذاری تیتانیا هم‌زمان انجام شده است. نانوفتوکاتالیست تولید شده دارای قابلیت جذبی بسیار بالا، دامنه جذب نور گسترش یافته، جدایی هم‌زمان بار مؤثر است که کمتر در دیگر مواد کربن-تیتانیا گزارش شده است. به همین دلیل افزایش قابل توجهی در تخریب فتوکاتالیستی رنگ مشاهده شده است [۴۶].

چندسازه  $\text{GO-Bi}_2\text{WO}_6$  توسط Gao و همکارانش به روش آب گرمایی سنتز شد و در این طرح کاهش گرافن اکسید و تهیه RGO- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  به صورت درجا به وسیله اتیلن گلیکول صورت گرفته است. در این گزارش آمده است که فعالیت فتوکاتالیست RGO- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  تحت تابش نور مرئی ( $420 < \lambda$  نانومتر) به دلیل برهم کنش الکترونی و تعادل بار بین گرافن و  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ، انتقال در سطح فرمی و کاهش در پتانسیل نوار رسانایی است که یک اثر مهم در فرایند فتوکاتالیستی است. افزایش فعالیت فتوکاتالیستی را می‌توان به انتقال الکترون در سطح فرمی RGO- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  و بهره‌وری بالای مهاجرت الکترون‌های تولید شده در اثر فوتون نسبت داد، که ممکن است به طور مؤثر نوترکیبی الکترون-حفره را کاهش دهد [۷۴].

P.Wang و همکارانش در سال ۲۰۱۲ هیبریدهای فتوکاتالیستی RGO- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  را سنتز کردند و فعالیت فتوکاتالیستی آن‌ها را بررسی کردند. افزایش چشمگیر فعالیت فتوکاتالیستی هیبریدهای RGO- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  نسبت به  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  تحت تابش نور مرئی را به افزایش فعالیت جذبی و افزایش مهاجرت الکترون‌های تولید شده و عدم بازترکیبی الکترون-حفره نسبت داده‌اند. همچنین، آن‌ها در پژوهش‌های خود به این نتیجه رسیدند که بیشینه گرافن مؤثر در فعالیت فتوکاتالیستی  $2.5$  گرم از گرافن اکسید اولیه است [۷۵].

Hu و همکارانش در یک سنتز ساده و کارآمد از تابش ریزموج برای تهیه نانوچندسازه نانورقه‌های گرافن روی سولفید (GNS-ZNS) استفاده کردند. اندازه‌گیری فتولومینسانس نشان می‌دهد که انتقال الکترون تولید شده در اثر فوتون بین ZNS و GNS وجود دارد. افزون بر این، این نانوچندسازه‌های مبتنی بر گرافن، فعالیت فتوکاتالیستی فوق‌العاده‌ای در تخریب نشان می‌دهند. این مطالعات نشان می‌دهد زمانی که گرافن به عنوان بستر در ماده جاذب استفاده می‌شود، نوترکیبی الکترون-حفره کاهش می‌یابد [۷۶].

نانوچندسازه‌های گرافن/پلاتین با نسبت‌های وزنی متفاوت توسط Ullah و همکارانش با استفاده از تابش مایکروویو سنتز شده است. در این گزارش بهبود فعالیت فتوکاتالیستی و افزایش تخریب بی‌رودامین و متیلن بلو به توزیع یکنواخت پلاتین بر روی صفحه‌های گرافنی نسبت داده شده است. زیرا با تابش نور مرئی فتوالکترون‌ها در فصل مشترک گرافن/پلاتین برانگیخته شده و به ورقه‌های گرافنی منتقل می‌شود و توسط گرافن به پلاتین هدایت می‌شوند و به این ترتیب الکترون-حفره مورد نیاز فراهم می‌شود [۷۷].

Khalid و همکارانش چندسازه لاتان/تیتانیا/گرافن را به روش آب گرمایی طی دو مرحله سنتز کردند. این چندسازه به طور چشمگیری فعال‌تر از تیتانیا عمل کرده به طوری که تخریب متیلن بلو تحت تابش نور مرئی رخ داده است و افزایش فعالیت فتوکاتالیستی به جذب نور، جدایی مؤثر الکترون-حفره و بهبود جذب به دلیل برهمکنش پای-پای گرافن و چندسازه نسبت داده شده است [۲۱].

Chen و همکارانش گزارش کرده‌اند که نانوچندسازه گرافن

بیشتر به شبکه سه‌بعدی گرافن نسبت داده شده است. از دیگر موارد مورد اشاره توسط این گروه کاهش نوار گاف گرافن-P25 به  $3.06$  نسبت به  $3.22$  eV P25 و پایداری مواد مبتنی بر گرافن است که می‌توانند در مقیاس میکروسکوپی به دلیل قابلیت جذب بالا (ظرفیت جذب  $87.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) برای پاک‌سازی محیط‌زیست به کار روند [۷۲]. گزارش سنتز سریع و آسان برای کامپوزیت هیبریدی روی اکسید - اکسید گرافن به کمک مایکروویو به وسیله کاهش دادن GO پراکنده شده در حضور روی نیترات توسط Lv و همکارانش ارائه شده است. نتیجه‌ها حاکی از نقش مهم اکسید گرافن کاهش یافته در بهبود عملکرد فتوکاتالیستی است. آن‌ها بیان کرده‌اند که گرافن اکسید کاهش یافته با درصد ورنی  $1.1\%$  در کامپوزیت، بازده تخریبی را به  $88\%$  افزایش داده است که در مقایسه با روی اکسید خالص ( $68\%$ )، نشان می‌دهد که می‌تواند به دلیل افزایش شدت جذب نور و کاهش نوترکیبی الکترون-حفره باشد [۷۳].

در طی یک فرایند آب گرمایی کاهش گرافن اکسید و بارگذاری تیتانیا هم‌زمان انجام شده است. نانوفتوکاتالیست تولید شده دارای قابلیت جذبی بسیار بالا، دامنه جذب نور گسترش یافته، جدایی هم‌زمان بار مؤثر است که کمتر در دیگر مواد کربن-تیتانیا گزارش شده است. به همین دلیل افزایش قابل توجهی در تخریب فتوکاتالیستی رنگ مشاهده شده است [۴۶].

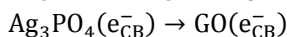
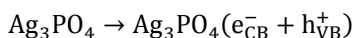
چندسازه  $\text{GO-Bi}_2\text{WO}_6$  توسط Gao و همکارانش به روش آب گرمایی سنتز شد و در این طرح کاهش گرافن اکسید و تهیه RGO- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  به صورت درجا به وسیله اتیلن گلیکول صورت گرفته است. در این گزارش آمده است که فعالیت فتوکاتالیست RGO- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  تحت تابش نور مرئی ( $420 < \lambda$  نانومتر) به دلیل برهم کنش الکترونی و تعادل بار بین گرافن و  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ، انتقال در سطح فرمی و کاهش در پتانسیل نوار رسانایی است که یک اثر مهم در فرایند فتوکاتالیستی است. افزایش فعالیت فتوکاتالیستی را می‌توان به انتقال الکترون در سطح فرمی RGO- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  و بهره‌وری بالای مهاجرت الکترون‌های تولید شده در اثر فوتون نسبت داد، که ممکن است به طور مؤثر نوترکیبی الکترون-حفره را کاهش دهد [۷۴].

P.Wang و همکارانش در سال ۲۰۱۲ هیبریدهای فتوکاتالیستی

برهم کنش پای-پای چندسازه حاوی گرافن با رنگزای آلی نسبت به  $TiO_2$  خالص، ساختار پای مزدوج و رسانایی بالای ناشی از ساختار دوعبدهی سطح گرافن، جدایی مؤثر الکترون - حفره به دلیل انتقال الکترون به گرافن و افزایش روند انتقال بار سطحی به دلیل حضور Nd به عنوان انتقال دهنده فتوالکترون های تشکیل شده و در نتیجه کاهش نرخ باز ترکیبی الکترون-حفره عنوان شده است [۸۱].

نانوجندسازهای  $ZnO@graphene$  (ZnO) از طریق یک فرایند رسوب شیمیایی سنتز شدند. تخریب رنگ تحت تابش فرابنفش و نور مرئی و افزایش فعالیت فتوکاتالیستی ناشی از برهم کنش نانوذرات روی اکسید و ورقه های گرافن رخ داده است. با مقایسه روی اکسید کاهش سرعت نوترکیبی مشاهده می شود. در این کار پژوهشی، ZGC برای حذف رنگ و همچنین، به عنوان غشای فیلتراسیون، فتوکاتالیست و کاربرد در سلول های خورشیدی معرفی شده است [۸۲].

چندسازه  $Ag_3PO_4/graphene-oxide$  ( $Ag_3PO_4/GO$ ) توسط Chen و همکارانش سنتز شد. Chen و همکارانش عنوان کردند با حضور گرافن اکسید به دلیل برهمکنش پای-پای و مساحت سطح ویژه بالای آن، جذب رنگ بیشتر می شود، بنابراین، فرایند اکسایش رنگ توسط گونه های فعال تولید شده با فوتون آسان تر می شود. همچنین، مقدار تأثیر بسزایی در فعالیت فتوکاتالیستی این نانوجندسازها دارد به طوری که مقدار ۲ تا ۱۵٪ موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیستی شده و بیشتر از این مقدار فعالیت را کاهش می دهد و افزایش ۳۵٪ گرافن اکسید به شدت فعالیت فتوکاتالیستی را کاهش می دهد. همچنین، در این مقاله آمده است که با نسبت ۱۵٪ گرافن اکسید در نانوجندسازه  $Ag_3PO_4/GO-15$  در زمان ۴۰ دقیقه ۹۰٪ متیلن بلو تخریب می شود در حالی که  $TiO_2-P25$  و  $TiO_2-xNx$  تنها ۲۰ و ۲۳٪ از رنگزای متیلن بلو را به ترتیب در همین بازه زمانی تخریب می کنند. سازوکار پیشنهادی توسط Chen و همکارانش به صورت زیر پیشنهاد شده است [۸۳ و ۸۴].



آلاییده با نیتروژن-روی سلنید (GN-ZnSe) را می توان با یک فرایند یک مرحله ای آب گرمایی در دمای پایین سنتز کرد. نانومیله روی سلنید متشکل از نانوذرات روی سلنید به صورت خودآرا بر روی ورقه های گرافن آلوده شده با نیتروژن قرار گرفته اند. این نانوجندسازه پیشرفت قابل توجهی در تخریب متیلن بلو تحت تابش نور مرئی از خود نشان داد [۷۸].

Xiong و همکارانش (سال ۲۰۱۱) نشان دادند که افزودن  $CuCl_2$  یا  $CuNO_3$  به محلول RGO منجر به سنتز گرافن اکسید کاهش یافته ای اصلاح شده با مس می شود که رفتار فتوکاتالیستی فوق العاده ای دارد [۷۹].

Ullah و همکارانش در پژوهش های خود به این نتیجه رسیدند که وجود گروه های عاملی اکسیژنی بر روی گرافن و همچنین، زوج های غیرپیوندی پای بر روی گرافن موجب برهمکنش گرافن با تیتانیا و کاهش انرژی پیوند گرافن-تیتانیا می شود. بنابراین، می توان نتیجه گرفت الکترون های غیرپیوندی گرافن می تواند موجب تغییر سطح انرژی تیتانیا و تغییر گاف انرژی شود. افزون بر این گرافن مقدار جذب نور در ناحیه مرئی را افزایش می دهد. ضمن این که موجب تسهیل انتقال فتوالکترون تولید شده نیز می شود. آن ها با توجه به این که سامانه های ناهمگن فعالیت فتوکاتالیستی و تخریب را بهبود می دهد، از دو نیم رسانا پلاتین دی سلنید ( $PtSe_2$ ) و تیتانیم دی اکسید استفاده کردند. گرافن و پلاتین دی سلنید ( $PtSe_2$ ) در اثر تابش نور مرئی تحریک شده و به طور هم زمان انتقال الکترون را بر عهده می گیرند. بدین ترتیب زمان باز ترکیبی افزایش می یابد [۸۰].

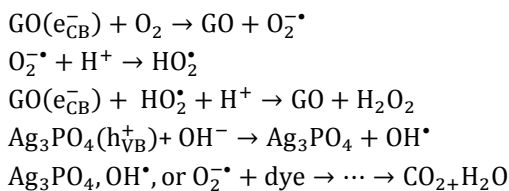
Khalid و همکارانش نانوجندسازه  $GR-Nd/TiO_2$ ، با ویژگی فتوکاتالیست را به روش آب گرمایی برای نخستین بار سنتز کردند. آن ها به این نتیجه رسیدند که با حضور گرافن و Nd لبه جذب به ناحیه مرئی انتقال پیدا می کند که منجر به فعالیت فتوکاتالیستی شدید در ناحیه مرئی می شود. دلایل کلیدی این پدیده گسترش دامنه جذب نور ناشی از آلوده شدن  $TiO_2$  با Nd و همچنین مخلوط شدن با گرافن، جذب سطحی بیشتر بر سطح کاتالیست  $GR-TiO_2$  و Nd/ $TiO_2$  به دلیل ساختار مسطح و غول پیکر گرافن،

و رشد نانوذرات بر روی صفحه‌های گرافنی رخ داده بود. آن‌ها اثر مقادیر متفاوت گرافن اکسید (۰٫۵، ۱٫۰، ۲٫۵، ۵ و ۱۰٪ وزنی) را بر رفتار فتوکاتالیستی و تخریب رنگ brilliant red X-3B و فنل مورد بررسی قرار دادند. در این کار تجربی مقدار بهینه گرافن اکسید ۲٫۵٪ معرفی شد. با توجه به این که فعالیت فتوکاتالیستی به سطح در دسترس (فعالیت جذبی)، بلورینگی فاز، شدت بلورینگی و ویژگی الکترونی مانند نوار گاف، لبه جذب و تحرک الکترونی بستگی دارد، با افزایش گرافن، سطح در دسترس بیشتر می‌شود و همچنین گرافن با پراکنده کردن ذرات، رشد و بلورینگی را کاهش می‌دهد. از طرفی گاف انرژی نمونه‌ها تغییر نمی‌کند ولی تحریک و تبادل الکترون‌ها بیشتر می‌شود که موجب می‌شود فعالیت فتوکاتالیستی بهبود یابد. افزایش بیش از حد گرافن منجر می‌شود به این که بخشی از نور در فرایند فتوکاتالیستی به‌وسیله گرافن جذب شود. بنابراین، افزایش بیش از ۲٫۵٪ وزنی گرافن برای فعالیت‌های فتوکاتالیستی این نمونه مطلوب به‌نظر نمی‌رسد [۷۵].

Fu و همکارانش کاتالیست P25/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphene را به‌روش آب‌گرمایی سنتز کردند. بر اساس گزارش ارایه شده، ظرفیت جذب این کاتالیست برای رنگ‌زای متیل‌بلو نسبت به هریک از اجزا به‌تنهایی بهبود یافته که به‌سطح ویژه گرافن و بار منفی گرافن نسبت داده شده است. افزون‌براین، Fu و همکارانش ویژگی فتوکاتالیستی متفاوتی که ناشی از هم‌افزایی هریک از اجزاء کاتالیست بود گزارش کردند. آن‌ها دلیل این تفاوت را به جدایی الکترون-حفره ناشی از حضور CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/گرافن و بهبود انتقال الکترون به اکسیژن محلول در آب و تشکیل رادیکال سوپر اکسید اکسیژن به‌وسیله عامل رسانای الکترون (گرافن) نسبت دادند [۸۷].

### نتیجه‌گیری

گرافن به‌دلیل سطح ویژه بالا، داشتن حفره‌های نانومتری به‌عنوان جاذب مناسب عمل می‌کند. همچنین، گرافن اکسید و مشتقات آن‌ها می‌توانند با جذب انتخابی نقش مؤثری در حذف آلاینده‌ها داشته باشند. گروه‌های عاملی بستر لازم برای تشکیل کمپلکس



در گزارش دیگری آمده است که افزایش گرافن اکسید و به‌کارگیری گرافن اکسید کاهش‌یافته در حدود ۵ تا ۱۰٪ فعالیت فتوکاتالیستی نانوجندسازه TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> را افزایش می‌دهد. ولی زمانی که این مقدار به ۳۰٪ افزایش می‌یابد، روند کاهشی در فعالیت فتوکاتالیستی مشاهده می‌شود که به‌فرصت‌های ایجاد شده برای برخورد الکترون-حفره و همچنین کاهش سطح تماس و جذب نور به‌وسیله TiO<sub>2</sub> نسبت داده شده است [۶].

فریت-بیسموت با روش سل-ژل با استفاده از پلی‌اکریل آمید توسط T.Xain و همکارانش سنتز شده است و سپس با مخلوط کردن گرافن و نانوذرات فریت بیسموت در الکل مطلق و خشک کردن حرارتی نانوجندسازه‌های فریت بیسموت-گرافن به‌دست آمده است و فعالیت فتوکاتالیستی نانوجندسازه بر روی متیل اورانژ در حضور نور خورشید شبیه‌سازی شده، مورد بررسی قرار گرفت. آن‌ها گزارش کردند که مقدار بهینه گرافن مورد استفاده ۶٪ است. افزایش بیشتر گرافن به علت این که خود بخشی از فوتون را جذب می‌کند و از سوی دیگر موجب اشغال شدن مکان‌های فعال بیسموت به‌وسیله‌ی گرافن می‌شود، در مجموع فعالیت فتوکاتالیستی را کاهش می‌دهد [۸۵].

به‌منظور افزایش فعالیت فتوکاتالیستی Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> هیبریداسیون این ترکیب با گرافن انجام شد. F. Zhou و همکارانش مقدار بهینه گرافن در چندسازه را ۱٫۵٪ گزارش کردند و کاهش فعالیت فتوکاتالیستی با افزایش مقدار گرافن، به جذب نور و پراکندگی فوتون با گرافن نسبت داده شد [۸۶].

در سال ۲۰۱۲ توسط Ao و همکارانش هیبرید graphene-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> را به‌روش حلال گرمایی که در آن اتیلن گلیکول هم به‌عنوان حلال و هم کاهنده مورد استفاده قرار گرفته بود، در یک مرحله سنتز کردند. به‌عبارتی هم‌زمان با کاهش گرافن اکسید، هسته‌زایی

اختلال ایجاد می‌کند که موجب جدایی اوربیتال  $\pi^*$  و  $\pi$  از طرفی تغییر در گاف می‌شود. بنابراین، با توجه به تأثیر گروه‌های اکسیژنی، بررسی میزان کاهش گرافن اکسید بر فعالیت فتوکاتالیستی به عبارتی تعیین سطوح انرژی و پتانسیل گرافن اکسید کاهش یافته ضروری به نظر می‌رسد. ۳- اثر عامل‌های عملیاتی از قبیل شدت نور، غلظت رنگ اولیه، مقدار فتوکاتالیست، استفاده از عامل اکسیدکننده کمکی مانند  $H_2O_2$  و بررسی اثر افزودن حلال‌های یونی مانند NaCl.

۴- اثر pH می‌تواند تأثیر بسزایی در رنگ‌بری داشته باشد به دلیل تغییر درجه یونش، بارهای سطحی بر روی فتوکاتالیست و افزایش رادیکال‌های هیدروکسیل باید مورد بررسی قرار گیرد.

۵- بررسی زیست‌سازگاری فتوکاتالیست‌های بر پایه گرافن.

۶- برآورد هزینه‌های اقتصادی جاذب‌ها و فتوکاتالیست‌های بر پایه گرافن به دلیل آن‌که عامل هزینه از موارد مهم در انتخاب فتوکاتالیست به حساب می‌آید.

۷- بیشتر پژوهش‌ها بر روی یک دسته از رنگ‌ها (کاتیونی انجام شده) و یا حتی اگر در مواردی متفاوت کار شده سامانه‌ها تک جزئی بوده است که توصیه می‌شود؛ سامانه‌های چندجزئی مورد بررسی قرار گیرد. افزودن بر آن، باید در نظر داشت پساب واقعی ممکن است حاوی مخلوطی از رنگ‌زاهای آنیونی یا کاتیونی و یا هر نوع رنگ‌زای دیگری باشد، که خود چالش بزرگی برای سر راه حذف رنگ‌زاهای چندجزئی است از این‌رو، تخریب هم‌زمان انواع رنگ‌ها از مسائل مهم است که باید به آن پرداخته شود.

با یون‌های فلز سنگین را فراهم می‌کنند. افزودن بر این، گروه‌های عاملی و نقص‌های ساختاری به‌عنوان مکان‌هایی فعال برای رشد نانوذرات عمل می‌کنند. همچنین، مساحت سطح ویژه زیاد، صاف و هموار گرافن، از سوی دیگر ساختار آروماتیکی رنگ‌ها و برهمکنش پای-پای بین رنگ و گرافن، ترکیب با پیوند پای گرافن و برهمکنش الکترواستاتیکی بین بارهای مثبت رنگ و بارهای منفی سطح گرافن، نقش مهمی در فرایند جذب دارند. همچنین، گرافن با افزایش مقاومت مکانیکی و استحکام نانوجندساز می‌تواند منجر به افزایش قابلیت جذب آلاینده، شدت جذب نور، طول عمر جفت الکترون-حفره و گسترش دامنه جذب نور شود. در روند تخریب فتوکاتالیستی رنگ، گرافن می‌تواند با جذب الکترون‌های ناشی از فوتون، به کاهش سرعت نوترکیبی جفت الکترون-حفره کمک کند. افزودن بر این، الکترون‌ها نیز می‌توانند با واکنش با مولکول‌های  $O_2$  تولید  $\dot{O}_2^-$  نمایند  $\dot{O}_2^-$  تولید شده می‌تواند با  $H_2O$  برای تولید  $OH\cdot$  واکنش نشان دهند. و در نهایت هر دو  $\dot{O}_2^-$  و  $OH\cdot$  می‌توانند موجب تخریب مولکول‌های رنگ شوند.

برای تکمیل پژوهش‌ها و بررسی پتانسیل چندسازهای بر پایه گرافن، پرداختن به موارد زیر به‌نظر ضروری می‌رسد.

۱- کیفیت ورقه‌های گرافن و گرافن اکسید، اندازه ورقه‌ها، ترکیب، نقص‌ها و بررسی عملکرد چندسازهای بر پایه گرافن بسته به مقدار، ترکیب و نوع ریزساختار دارد.

۲- فاصله پیوندهای کربن-کربن موجب تداخل شدید نوارهای الکترونی و الکترون-حفره می‌شود. همچنین، ویژگی فتوکاتالیستی گرافن و توانایی رسانش الکترون با گرافن به گروه‌های عاملی به‌ویژه به اتم اکسیژن وابستگی زیادی دارد. جذب اکسیژن آرومانیسیته گرافن را مختل می‌کند. به‌عبارتی تشکیل پیوندهای C-O در اوربیتال مولکولی

## مراجع

[1] Elimelech, M. Phillip, W.A.; Science, 333, 712-717, 2011.

[2] Shannon, M.A., Bohn, P.W., Elimelech, M., Georgiadis, J.G., Marinas, B.J. Mayes, A.M.;

- Nature, 452, 301-310, 2008.
- [3] R. Marandi, M.K.M.E.O.B.V.M.H.; IET Micro & Nano Letters, 6, 958-963, 2011.
- [4] R. Marandi, Olya, M.E., Vahid, B., Khosravi, M., Hatami, M.; Environmental Engineering Science, 29 957-963, 2012.
- [5] Santhosh, C., Kollu, P., Doshi, S., Sharma, M., Bahadur, D., Vanchinathan, M.T., Saravanan, P., Kim, B.-S.Grace, A.N.; RSC Advances, 4, 28300-28308, 2014.
- [6] Ghasemi, S., Setayesh, S.R., Habibi-Yangjeh, A., Hormozi-Nezhad, M.R.Gholami, M.R.; Journal of Hazardous Materials, 199-200, 170-178, 2012.
- [7] Wang, C., Feng, C., Gao, Y., Ma, X., Wu, Q.Wang, Z.; Chemical Engineering Journal, 173, 92-97, 2011.
- [8] Dong, M., Lin, Q., Chen, D., Fu, X., Wang, M., Wu, Q., Chen, X.Li, S.; RSC Advances, 3, 11628-11633, 2013.
- [9] Fu, Y., Chen, H., Sun, X.Wang, X.; Applied Catalysis B: Environmental, 111-112, 280-287, 2012.
- [10] Olya, M.E.Pirkarami, A.; Separation and Purification Technology, 118, 557-566, 2013.
- [11] Olya, M.E., Vafaei, M., Jahangiri, M.; Journal of Saudi Chemical Society, xxx-xxx, 2015.
- [12] Olya, M.E., Pirkarami, A., Soleimani, M.Bahmaei, M.; Journal of Environmental Management, 121, 210-219, 2013.
- [13] Khalid, N., Ahmed, E., Hong, Z.Ahmad, M.; Applied Surface Science, 263, 254-259, 2012.
- [14] Neppolian, B., Bruno, A., Bianchi, C.L.Ashokkumar, M.; Ultrasonics sonochemistry, 19, 9-15, 2012.
- [15] Chowdhury, S.Balasubramanian, R.; Advances in Colloid and Interface Science, 204, 35-56, 2014.
- [16] Geim, A.K.Novoselov, K.S.; Nat Mater, 6, 183-191, 2007.
- [17] Wang, X., Tian, H., Yang, Y., Wang, H., Wang, S., Zheng, W.Liu, Y.; Journal of Alloys and Compounds, 524, 5-12, 2012.
- [18] Liu, S., Zeng, T.H., Hofmann, M., Burcombe, E., Wei, J., Jiang, R., Kong, J.Chen, Y.; ACS Nano, 5, 6971-6980, 2011.
- [19] Castro Neto, A.H., Guinea, F., Peres, N.M.R., Novoselov, K.S.Geim, A.K.; Reviews of Modern Physics, 81, 109-162, 2009.
- [20] Ai, L., Zhang, C.Chen, Z.; Journal of Hazardous Materials, 192, 1515-1524, 2011.
- [21] Khalid, N.R., Ahmed, E., Hong, Z.Ahmad, M.; Applied Surface Science, 263, 254-259, 2012.
- [22] Tang, Y., Luo, S., Teng, Y., Liu, C., Xu, X., Zhang, X.Chen, L.; Journal of hazardous materials, 241, 323-330, 2012.
- [23] Marandi, R., Khosravi, M., Olya, M.E., Vahid, B., Hatami, M; Micro & Nano Letters, 6, 958-963, 2011..
- [24] Pirkarami, A., Olya, M.E.Raeis Farshid, S.; Water Resources and Industry, 5, 9-20, 2014.
- [25] Olya M.E; JARC, 55, 1-9.
- [26] Wang, E.N.Karnik, R.; Nat Nano, 7, 552-554, 2012.
- [27] Fan, H., Zhao, X., Yang, J., Shan, X., Yang, L., Zhang, Y., Li, X.Gao, M.; Catalysis Communications, 29, 29-34, 2012.
- [28] Wang, S., Sun, H., Ang, H.-M.Tadé, M.; Chemical engineering journal, 226, 336-347, 2013.
- [29] Theron, J., Walker, J.Cloete, T.; Critical reviews in microbiology, 34, 43-69, 2008.
- [30] Cui, S., Mao, S., Lu, G.Chen, J.; The Journal of Physical Chemistry Letters, 4, 2441-2454, 2013.

- [31]Zhang, L.W., Fu, H.B.Zhu, Y.F.; *Advanced Functional Materials*, 18, 2180-2189, 2008.
- [32]Feng, Y., Gong, J.-L., Zeng, G.-M., Niu, Q.-Y., Zhang, H.-Y., Niu, C.-G., Deng, J.-H.Yan, M.; *Chemical Engineering Journal*, 162, 487-494, 2010.
- [33]Kemp, K.C., Seema, H., Saleh, M., Le, N.H., Mahesh, K., Chandra, V.Kim, K.S.; *Nanoscale*, 5, 3149-3171, 2013.
- [34]Upadhyay, R.K., Soin, N.Roy, S.S.; *RSC Advances*, 4, 3823-3851, 2014.
- [35]Zhang, N., Zhang, Y.Xu, Y.-J.; *Nanoscale*, 4, 5792-5813, 2012.
- [36]Wang, X., Tabakman, S.M.Dai, H.; *Journal of the American Chemical Society*, 130, 8152-8153, 2008.
- [37]Liu, L.-H.Yan, M.; *Nano Letters*, 9, 3375-3378, 2009.
- [38]Englert, J.M., Dotzer, C., Yang, G., Schmid, M., Papp, C., Gottfried, J.M., Steinrück, H.-P., Spiecker, E., Hauke, F.Hirsch, A.; *Nat Chem*, 3, 279-286, 2011.
- [39]Pandey, P.A., Bell, G.R., Rourke, J.P., Sanchez, A.M., Elkin, M.D., Hickey, B.J.Wilson, N.R.; *Small*, 7, 3202-3210, 2011.
- [40]Zhou, Y.-G., Chen, J.-J., Wang, F.-b., Sheng, Z.-H.Xia, X.-H.; *Chemical Communications*, 46, 5951-5953, 2010.
- [41]Fu, C., Kuang, Y., Huang, Z., Wang, X., Du, N., Chen, J.Zhou, H.; *Chemical Physics Letters*, 499, 250-253, 2010.
- [42]Xiang, H., Tian, B., Lian, P., Li, Z.Wang, H.; *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 7205-7209, 2011.
- [43]Zhou, X., Huang, X., Qi, X., Wu, S., Xue, C., Boey, F.Y., Yan, Q., Chen, P.Zhang, H.; *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 10842-10846, 2009.
- [44]Bai, S., Shen, X., Zhong, X., Liu, Y., Zhu, G., Xu, X.Chen, K.; *Carbon*, 50, 2337-2346, 2012.
- [45]Wu, Q., Feng, C., Wang, C.Wang, Z.; *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 101, 210-214, 2013.
- [46]Zhang, H., Lv, X., Li, Y., Wang, Y.Li, J.; *ACS Nano*, 4, 380-386, 2010.
- [47]Chen, Y., Zhang, X., Yu, P.Ma, Y.; *Journal of Power Sources*, 195, 3031-3035, 2010.
- [48]Tang, L., Feng, H., Cheng, J.Li, J.; *Chemical Communications*, 46, 5882-5884, 2010.
- [49]Zhang, H., Zhang, X., Zhang, D., Sun, X., Lin, H., Wang, C.Ma, Y.; *The Journal of Physical Chemistry B*, 117, 1616-1627, 2013.
- [50]Yin, Z., Wu, S., Zhou, X., Huang, X., Zhang, Q., Boey, F.Zhang, H.; *Small*, 6, 307-312, 2010.
- [51]Zhang, L.-W., Fu, H.-B.Zhu, Y.-F.; *Advanced Functional Materials*, 18, 2180-2189, 2008.
- [52]Xiang, Q., Yu, J.Jaroniec, M.; *Nanoscale*, 3, 3670-3678, 2011.
- [53]Liu, X., Pan, L., Zhao, Q., Lv, T., Zhu, G., Chen, T., Lu, T., Sun, Z.Sun, C.; *Chemical Engineering Journal*, 183, 238-243, 2012.
- [54]Zhou, X., Wang, F., Zhu, Y.Liu, Z.; *Journal of Materials Chemistry*, 21, 3353-3358, 2011.
- [55]Lung-Hao Hu, B., Wu, F.-Y., Lin, C.-T., Khlobystov, A.N.Li, L.-J.; *Nat Commun*, 4, 1687, 2013.
- [56]Batzill, M.; *Surface Science Reports*, 67, 83-115, 2012.
- [57]Lin, J., Zhang, C., Yan, Z., Zhu, Y., Peng, Z., Hauge, R.H., Natelson, D.Tour, J.M.; *Nano Letters*, 13, 72-78, 2013.
- [58]Li, B., Cao, H., Yin, J., Wu, Y.A.Warner, J.H.; *Journal of Materials Chemistry*, 22, 1876-1883, 2012.
- [59]Liu, J., Cao, H., Xiong, J.Cheng, Z.; *Crys-*

- tEngComm, 14, 5140-5144, 2012.
- [60]Liu, Y., Jiang, X., Li, B., Zhang, X., Liu, T., Yan, X., Ding, J., Cai, Q.Zhang, J.; Journal of Materials Chemistry A, 2, 4264-4269, 2014.
- [61]Song, Y.-B., Song, X.-D., Cheng, C.-J.Zhao, Z.-G.; RSC Advances, 5, 87030-87042, 2015.
- [62]Dong, X., Chen, J., Ma, Y., Wang, J., Chan-Park, M.B., Liu, X., Wang, L., Huang, W.Chen, P.; Chemical Communications, 48, 10660-10662, 2012.
- [63]Nguyen-Phan, T.-D., Pham, V.H., Kim, E.J., Oh, E.-S., Hur, S.H., Chung, J.S., Lee, B.Shin, E.W.; Applied Surface Science, 258, 4551-4557, 2012.
- [64]Chong, S., Zhang, G., Tian, H.Zhao, H.; Journal of Environmental Sciences,
- [65]Sun, L., Shao, R., Tang, L.Chen, Z.; Journal of Alloys and Compounds, 564, 55-62, 2013.
- [66]Wang, W., Yu, J., Xiang, Q.Cheng, B.; Applied Catalysis B: Environmental, 119-120, 109-116, 2012.
- [67]Liang, Y., Wang, H., Sanchez Casalongue, H., Chen, Z.Dai, H.; Nano Research, 3, 701-705, 2010.
- [68]Du, J., Lai, X., Yang, N., Zhai, J., Kisailus, D., Su, F., Wang, D.Jiang, L.; ACS Nano, 5, 590-596, 2011.
- [69]Gopalakrishnan, K., Joshi, H.M., Kumar, P., Panchakarla, L.S.Rao, C.N.R.; Chemical Physics Letters, 511, 304-308, 2011.
- [70]Shi, Y., Zhou, K., Wang, B., Jiang, S., Qian, X., Gui, Z., Yuen, R.K.K.Hu, Y.; Journal of Materials Chemistry A, 2, 535-544, 2014.
- [71]Zhang, J., Xiong, Z.Zhao, X.S.; Journal of Materials Chemistry, 21, 3634-3640, 2011.
- [72]Hou, C., Zhang, Q., Li, Y.Wang, H.; Journal of Hazardous Materials, 205-206, 229-235, 2012.
- [73]Lv, T., Pan, L., Liu, X., Lu, T., Zhu, G.Sun, Z.; Journal of Alloys and Compounds, 509, 10086-10091, 2011.
- [74]Gao, E., Wang, W., Shang, M.Xu, J.; Physical Chemistry Chemical Physics, 13, 2887-2893, 2011.
- [75]Wang, P., Ao, Y., Wang, C., Hou, J.Qian, J.; Carbon, 50, 5256-5264, 2012.
- [76]Hu, H., Wang, X., Liu, F., Wang, J.Xu, C.; Synthetic Metals, 161, 404-410, 2011.
- [77]Ullah, K., Ye, S., Zhu, L., Meng, Z.-D., Sarkar, S.Oh, W.-C.; Materials Science and Engineering: B, 180, 20-26, 2014.
- [78]Chen, P., Xiao, T.-Y., Li, H.-H., Yang, J.-J., Wang, Z., Yao, H.-B.Yu, S.-H.; ACS Nano, 6, 712-719, 2012.
- [79]Xiong, Z., Zhang, L.L.Zhao, X.S.; Chemistry – A European Journal, 17, 2428-2434, 2011.
- [80]Ullah, K., Ye, S., Lei, Z., Cho, K.-Y.Oh, W.-C.; Catalysis Science & Technology, 5, 184-198, 2015.
- [81]Khalid, N.R., Ahmed, E., Hong, Z., Zhang, Y., Ullah, M.Ahmed, M.; Ceramics International, 39, 3569-3575, 2013.
- [82]Li, B.Cao, H.; Journal of Materials Chemistry, 21, 3346-3349, 2011.
- [83]Chen, G., Sun, M., Wei, Q., Zhang, Y., Zhu, B.Du, B.; Journal of Hazardous Materials, 244-245, 86-93, 2013.
- [84]Chen, G., Sun, M., Wei, Q., Zhang, Y., Zhu, B.Du, B.; Journal of hazardous materials, 244, 86-93, 2013.
- [85]Xian, T., Yang, H., Di, L.J.Dai, J.F.; Research on Chemical Intermediates, 41, 433-441, 2013.
- [86]Zhou, F.Zhu, Y.; Journal of Advanced Ceramics, 1, 72-78, 2012.
- [87]Sun, J., Fu, Y., Xiong, P., Sun, X., Xu, B.Wang, X.; Rsc Advances, 3, 22490-22497, 2013.

## Investigation of adsorption and photocatalytic properties of nanocomposites synthesized Graphene-based on dye removal of the industrial wastewaters

F.sakhaei<sup>1</sup>, E.Salahi<sup>2</sup>, M.E. Olya<sup>3,\*</sup> and E. Mobasherpour<sup>4</sup>

1. PhD student in Nanochemistry, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran
2. Prof. of Ceramic, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran
3. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Institute of Color Science and Technology, Tehran, Iran
4. Assistant Prof. of Ceramic, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

Received: June 2016, Revised: December 2016, Accepted: February 2017

**Abstract:** In the present research, different economical treatment methods which are suitable for water recycling and dye removal of wastewaters have been studied according to the water resources limitation. In recent years, application of Graphene as a new adsorbent and photocatalytic material has been developed among the other treatment processes. Graphene and functionalized graphene are important candidates due to their unique properties. They are considered as good adsorbents for water purification due to their large scale production with low cost, two dimensional layer structure, large surface area, pore volume, and the presence of functional groups on the surface of graphene oxide and possibility for the selective absorption of pollutants. Graphene nanocomposite prevents nanoparticles from agglomeration and enables the good dispersion of these materials. As a result, volume pores and surface area of nano adsorbents are protected. In addition, graphene oxide and its derivatives can be effectively removed by selective absorption of pollutants. The functional groups on graphene provide the necessary substrate for heavy metal complexation. On the other hand, graphene composites have an important role in enhancement of photocatalytic process and mineralization due to their flat structure, transparency, high carrier mobility, conductivity, reduction of recombination rate of photoinduced electron hole pairs, and the possibility of  $\pi$ - $\pi$  interactions of photocatalysts and organic materials. For this purpose, some researches on the ability of Graphene and functionalized graphene on the colored wastewater treatment have been studied and comparisons have been made with the other photocatalytic processes.

**Keywords:** Graphene, Photocatalyst, Wastewater, Adsorbent, Nanocomposite