



## مشخصه‌های ساختاری، فوتولیزوری و مغناطیسی نانوکامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسموت

سیده معصومه موسوی، مرتضی زرگر شوستری\*، سید ابراهیم موسوی قهفرخی

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۷/۷، نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۹/۱۴)

**چکیده:** در این پژوهش، نانوکامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسموت به روش گرمابی تهیه و ویژگی‌های فوتولیزوری و مغناطیسی آن بررسی شد. هوازل نانو کامپوزیت‌ها با غلظت  $4 \text{ mg/ml}$  برای اکسید گرافن و با غلظت‌های  $0.5$  و  $0.05 \text{ mg/ml}$  برای فریت بیسموت تهیه شد. بررسی‌های فازی و ساختاری بر پایه پراش پرتوس ایکس (XRD) و طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) تأیید کننده تشکیل فریت بیسموت با ساختار سه‌گوشی R از نوع پروسکایت و احیاء شدن اکسید گرافن است. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساختار متخلخل هوازل گرافن را به خوبی نشان داد. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تأییدی بر کامپوزیت شدن ذرات فریت بیسموت در ساختار هوازل گرافن بودند. گاف انرژی نمونه‌ها با بررسی نتایج طیفسنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) محاسبه شد. نتایج به دست آمده از مغناطیسی‌سنجد نمونه ارتعاشی (VSM) نشان دهنده کاهش مغناطیش اشیاع ذرات فریت بیسموت پس از کامپوزیت شدن با هوازل گرافن است. میزان تجزیه رنگ آبی متیل توسط ذرات فریت بیسموت و هوازل‌های نانوکامپوزیت‌های گرافن/فریت بیسموت با طیفسنج UV-Vis بررسی شد. بهترین عملکرد فوتولیزوری مربوط به نمونه هوازل گرافن/فریت بیسموت با مقدار فریت بیسموت  $0.5 \text{ mg/ml}$  است.

**واژه‌های کلیدی:** هوازل گرافن؛ فریت بیسموت؛ گرمابی؛ آبی متیل؛ نانو کامپوزیت.

ویژگی‌های فوتولیزوری خوب و قابل ملاحظه‌ای است [۲]. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های بسیاری پیرامون فعالیت فوتولیزوری فریت بیسموت،  $\text{BiFeO}_3$ ، انجام شده است. گاف نوار انرژی فریت بیسموت حدود  $2/8$  تا  $2/2$  الکترون‌ولت گزارش شده است که با جذب نور مرئی فرآیند فوتولیزوری؛ انجام می‌شود. نانوذرات BFO فعالیت فوتولیزوری خوبی در گستره نور مرئی نشان می‌دهند، که می‌توان از آن به عنوان فوتوكاتالیزور برای تخریب ترکیب‌های آلی استفاده کرد. برای مثال، زو و همکاران نانوذرات تک بلور پروسکایت BFO را ساختند که این نانوذرات کروی دارای قطر  $10-50 \text{ نانومتر}$  بودند و فعالیت فوتوكاتالیزوری کارآمد برای تخریب رودامین B در محلول آبی در معرض تابش نور مرئی نشان دادند [۳]. نیو و همکاران نیز نانوذرات BFO را ساختند که سرعت تخریب متیل نارنجی را در معرض تابش نور مرئی بهبود داد [۴].

**مقدمه**  
فریتها از مهم‌ترین دسته ذرات مغناطیسی هستند. آن‌ها به مواد مغناطیسی بسیار مفید در حوزه‌های مختلف صنعت و فناوری تبدیل شده‌اند. ویژگی‌های فریتها در اندازه نانومتری متفاوت از حالت توده ماده است [۱]. فریت بیسموت،  $\text{BiFeO}_3$  یا به اختصار BFO، را می‌توان تنها اکسید چندفرمی دانست که در دمای محیط دو ویژگی مغناطیسی ضعیف و فرووالکتریکی قوی را همزمان از خود نشان می‌دهد. فیزیک غنی و کاربردهای فراوان این ماده در زمینه‌های ذخیره اطلاعات، حسگرها و حافظه‌های الکترومغناطیسی باعث شده است تا پژوهش‌های بسیاری در سراسر دنیا برای بهبود کارایی و رفع مشکلات موجود بر سر راه کاربردی شدن این ماده (ویژگی‌های مغناطیسی ضعیف و مقاومت ویژه الکتریکی پایین) انجام شود.  $\text{BiFeO}_3$  با وجود مشخصه‌های مغناطیسی ضعیف، دارای

\*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۶۳۱۰۸۷۷۰، نمایش: ۰۶۱۳۳۳۱۰۴۰، پست الکترونیکی: zargar@scu.ac.ir

سولفوریک ( $H_2SO_4$ ) با جرم مولی ۹۸/۰۸ از شرکت مرک، نیترات سدیم ( $NaNO_3$ ) با جرم مولی ۸۴/۹۹ g/mol ساخت شرکت مرک، پرمنگنات پتاسیم ( $KMnO_4$ ) با جرم مولی ۱۵۸/۰۳۴ g/mol ۱۵۸/۰۳۴ ساخت شرکت سامچون کره جنوبی، پراکساید هیدروژن ( $H_2O_2$ ) با جرم مولی ۱۴۷ g/mol ۱۴۷ g/mol نیترات بیسموت ( $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ) با جرم مولی ۴۸۵ g/mol ۴۸۵، نیترات آهن ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) با جرم مولی ۴۰۴ g/mol ۴۰۴ از شرکت مرک آلمان و هیدروکسید پتاسیم ( $KOH$ ) با جرم مولی ۵۶ mg/ml ۵۶ mg/ml بودند.

نخست ذرات فریت بیسموت به روش گرمابی سنتز شدند. برای این منظور، ۴۰ ml از محلول هیدروکسید پتاسیم ۴ مولار روی همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ min قرار داده شد. در ادامه با در نظر گرفتن نسبت‌های یک به یک، نیترات بیسموت و نیترات آهن ۰/۲ مولار به محلول هیدروکسید پتاسیم اضافه گردید و برای ۳۰ min ۳۰ دیگر همزده شد. پس از ۳۰ min ۳۰ قرار گرفتن زیر امواج فراصوت، محلول به اتوکلاو با گنجایش ۲۲۰ °C ۲۲۰ °C منتقل و در کوره به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۰۰ ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت گرمادهی شد [۱۰].

اکسید گرافن (GO) از پودر گرافیت طبیعی به روش هامرز سنتز شد [۱۱]. به منظور تهیه نانوکامپوزیت هیدروژل گرافن/فریت بیسموت، به محلول ۷۰ ml ۷۰ ml اکسید گرافن ۴ مولار، پودر ذرات فریت بیسموت با غلظت‌های ۰/۵ ۰/۵ و ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا محلول همگن به دست آید. محلول این نانوکامپوزیت‌ها برای سه ساعت در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. در ادامه به منظور تشکیل هیدروژل، این محلول درون کوره با دمای ۱۸۰ °C ۱۸۰ °C در مدت زمان ۱۲ ساعت گرمادهی شد. هیدروژل تشکیل شده به روش انجامدی خشک شد. ساختار بلوری ذرات فریت بیسموت و نانو کامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسموت با الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD) ثبت شده با دستگاه PW-1840 و تابش تکفام Cu-Kα در گستره زاویه‌ای (۲θ) ۰/۱۰ تا ۷۰ درجه و با گام‌های ۰/۰۵ در دمای اتاق شناسایی شد. به منظور تعیین ثابت‌های شبکه و X'pert High Score بررسی فاز ناچالصی از نرم افزارهای

گرافن از دگرشکل‌های کربنی با ساختار دو بعدی لانه زنپوری و ویژگی‌های بی‌مانندی از جمله رسانندگی الکتریکی بالا، عبور نور عالی، پایداری شیمیایی خوب و مساحت سطح ویژه بالا است. این ویژگی‌ها گرافن را به یک سطح آرمانی برای پذیرفتن بارهای الکتریکی تولید شده توسط فوتون و در نتیجه بهبود فرایندهای فتوکاتالیزوری تبدیل کرده است [۵]. فتوکاتالیزوری‌های برایه ساختارهای سه بعدی گرافن از جمله هوازل گرافن که آن‌ها را به سادگی می‌سازند و به راحتی قابل بازیافت هستند، به دلیل وزن کم خود قابل تعلیق در محلول-های آبی بدون استفاده از نیروهای خارجی هستند. این ویژگی تضمین می‌کند که آنها نور خورشید را جذب و به طور مؤثر با مولکول‌های واکنش دهنده ارتباط برقرار کنند. افزون بر این، هوازل گرافن می‌تواند عملکرد کامپوزیت‌های فتوکاتالیزوری را بهبود بخشد [۷، ۶]. هوازل گرافن دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بی‌مانند است؛ نخست اینکه ساختار شبکه سه بعدی می‌تواند مسیرهای انتقال چند بعدی الکترون را فراهم کند که این امر بازده تفکیک حفره- الکترون را بهبود می‌بخشد [۸]. دوم اینکه یک ساختار متخلخل فتوکاتالیزوری بر پایه هوازل گرافن مساحت سطح در دسترس را افزایش داده و بنابراین جذب سطحی واکنش دهنده‌ها افزایش می‌یابد. سوم اینکه ساختار متخلخل و سطح قابل تنظیم هوازل گرافن یک چارچوب آرمانی است و در اصل مانع تراکم زیرمجموعه‌ها شده و بنابراین سطح فتوکاتالیزوری در معرض مکان‌های فعال بیشتری قرار می‌گیرد [۹]. در سال‌های اخیر، کاربرد نانوکامپوزیت‌های هوازل گرافن چند منظوره به دلیل ویژگی‌های عالی مکانیکی و الکترونیکی مورد توجه قرار گرفته است. به نظر می‌رسد که کامپوزیت کردن هوازل گرافن با فریت‌ها گزینه مناسبی به منظور بهبود ویژگی‌های فریت‌ها از جمله ویژگی فتوکاتالیزوری آنها باشد. در این پژوهش، افزون بر ساخت هوازل نانو کامپوزیت گرافن/فریت بیسموت، ویژگی‌های مغناطیسی و توانایی این ماده در تخریب رنگ آبی متیل بررسی شد.

## مواد و روش‌ها

مواد اولیه برای ساخت ذرات فریت بیسموت، هوازل گرافن و نانوکامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسموت شامل پودر گرافیت با جرم مولی ۱۲/۰ ۱ g/mol ۱۲/۰ ۱ g/mol ساخت شرکت مرک آلمان، اسید هیدروکلریک (HCl) با جرم مولی ۳۶/۴۶ g/mol ۳۶/۴۶ g/mol بررسی

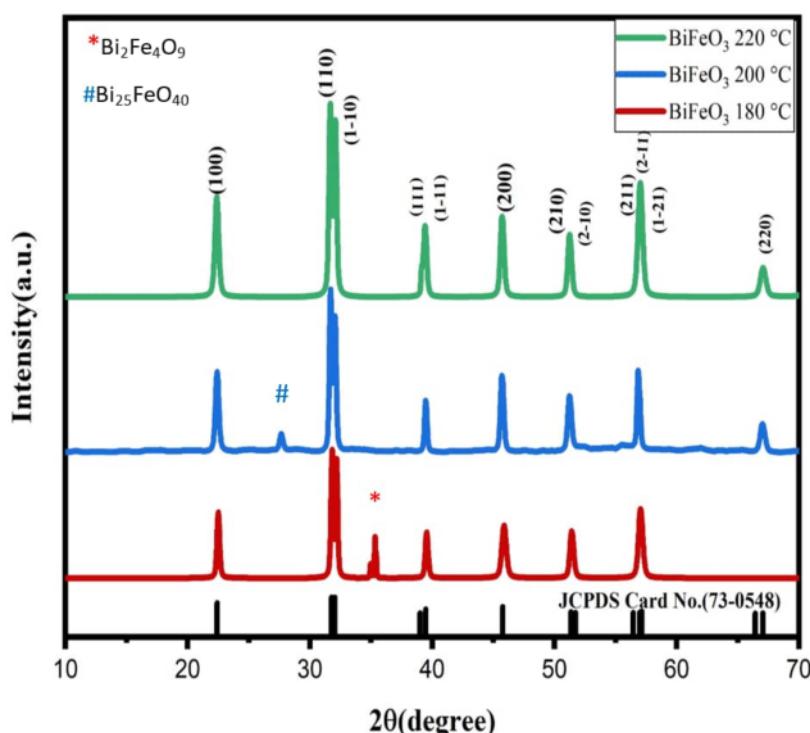
آبی متیل با غلظت ۲۰ ppm غوطه ور شدند تا به تعادل جذب و واجذب برسند و سپس به طور مداوم به مدت ۳ ساعت زیر تابش نور مرئی قرار گرفتند.

### بحث

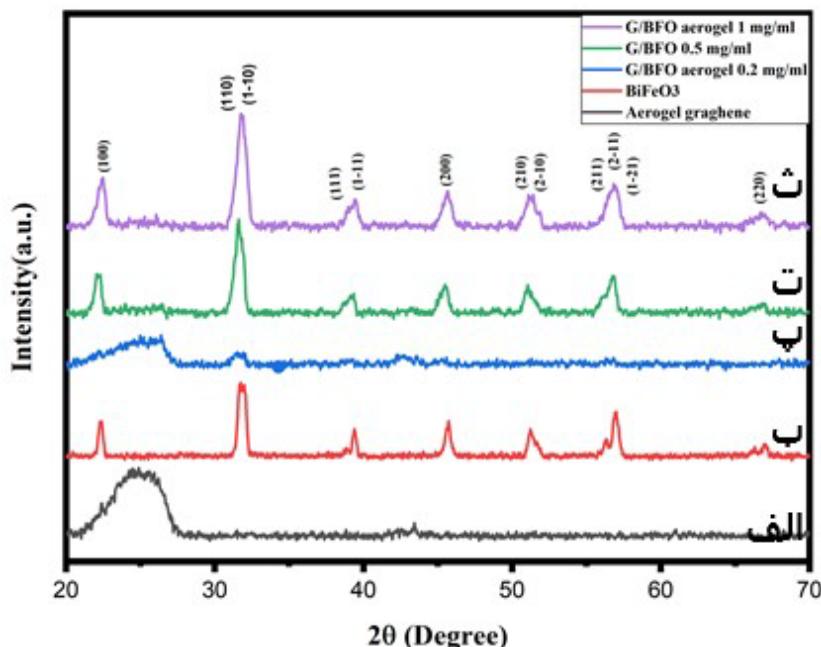
#### XRD بررسی الگوهای

شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس ذرات فریت بیسموت در دماهای مختلف ۰۰۰، ۲۰۰ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. این الگوها با اطلاعات کارت استاندارد JCPDS 01-73-0548 با ثابت شبکه سه‌گوشی  $R$  (لوژی‌رخ)  $a = 3.9620 \text{ \AA}$  و حجم  $62.19 \text{ \AA}^3$  مقایسه شدند و مشخص گردید که فریت بیسموت در دماهای ۱۸۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به خوبی متبلور نشده و دارای فاز ناخالصی است. این در حالی است که فاز فریت بیسموت خالص با ساختار سه‌گوشی  $R$  در دمای ۰°C به خوبی متبلور می‌شود. در این الگو، هیچ قلمهای مربوط به ناخالصی‌های  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  و  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  دیده نشد. در ادامه بهمنظور تهیه نانو کامپوزیت هوائل گرافن/فریت بیسموت از ذرات فریت بیسموت تهیه شده در درجه ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد [۹].

استفاده شد. اندازه و ریخت‌شناسی ذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Leo 1455 vp بررسی گردید. برای مشاهده ساختار کامپوزیت ذرات فریت بیسموت با هوائل گرافن از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. بهمنظور اطمینان از تشکیل ساختار پروسکایت ذرات فریت بیسموت و احیاء شدن اکسید گرافن پس از گرمادهی از طیف-سنجد تبدیل فوریه فراسرخ (FT-IR) مدل OMEN/MB102 ساخت شرکت ABB استفاده گردید. ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده با مغناطیسی‌سنجد نمونه ارتعاشی (VSM) در دمای اتاق بررسی شد. در پایان میزان توانایی تخریب ترکیب‌های الی توسط هوائل‌های ساخته شده طی فرایند فوتوكاتالیزوری با طیف‌سنجد فرابنفش-مری (UV-Vis) در داشتگاه شهید چمران اهواز بررسی گردید. منبع نور یک لامپ زنون با توان ۱۰۰ وات بود. رنگ آبی متیل با غلظت ۲۰ ppm برای بررسی قدرت تجزیه نوری ترکیب‌های BFO و نانو کامپوزیت‌های هوائل گرافن/فریت بیسموت انتخاب شد. پیش از آزمایش‌های فوتوكاتالیزوری، نمونه‌هایی با غلظت‌های مختلف فریت بیسموت به مدت ۲ ساعت در تاریکی در محلول ۱۰۰ ml استفاده شد.



شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس ذرات فریت بیسموت در دماهای مختلف.



شکل ۲. الگوهای پوششی ایکس نانو کامپوزیت‌های تهیه شده با غلظت‌های متفاوت فریت بیسموت.

که باعث کاهش چگالی هوازی گرافن کامپوزیت شده نسبت به همان گرافن تنها شده است.

چگالی هوازل گرافن با غلظت GO اولیه ۴ mg/ml حدود ۴۴ mg/cm<sup>3</sup> با تخلخل حدود ۹۸ درصد به دست آمد این در حالیست که چگالی نانوکامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسیمومت با غلظت فریت بیسیمومت ۰.۲ mg/ml در حدود ۲۷ mg/cm<sup>3</sup> با تخلخل ۹۸ درصد، و با غلظت فریت بیسیمومت ۰.۵ mg/ml بیسیمومت ۱ mg/ml حدود ۳۵ mg/cm<sup>3</sup> با تخلخل ۹۸ درصد بیسیمومت ۳۲ mg/cm<sup>3</sup> با تخلخل ۹۹ درصد و با غلظت فریت بیسیمومت ۳ ت تصویر SEM ذرات فریت بیسیمومت سنتز شده در دمای ۲۲۰ درجه سانتی گراد را نشان می دهد. با اندازه گیری اندازه ذرات با نرم افزار Digimizer، متوسط اندازه ذرات فریت بیسیمومت ۴۱۸ nm به دست آمد.

## بررسی تصویرهای TEM

شکل ۴ تصویرهای TEM سه نمونه ذرات فریت بیسیمومت در ساختار هوازیل گرافن را در مقیاس‌های مختلف نشان می‌دهد. ذرات فریت بیسیمومت پراکنده شده بر صفحه‌های گرافن و تشکیل نانو کامپوزیت گرافن/فریت بیسیمومت به عنوان یک ساختار بی‌مانند به خوبی دیده می‌شود. کاهش انباستگی و به هم چسبیدن ذرات مغناطیسی فریت بیسیمومت به هم، نشان دهنده اثر بخشی واکنش بین فریت بیسیمومت و اکسید گرافن

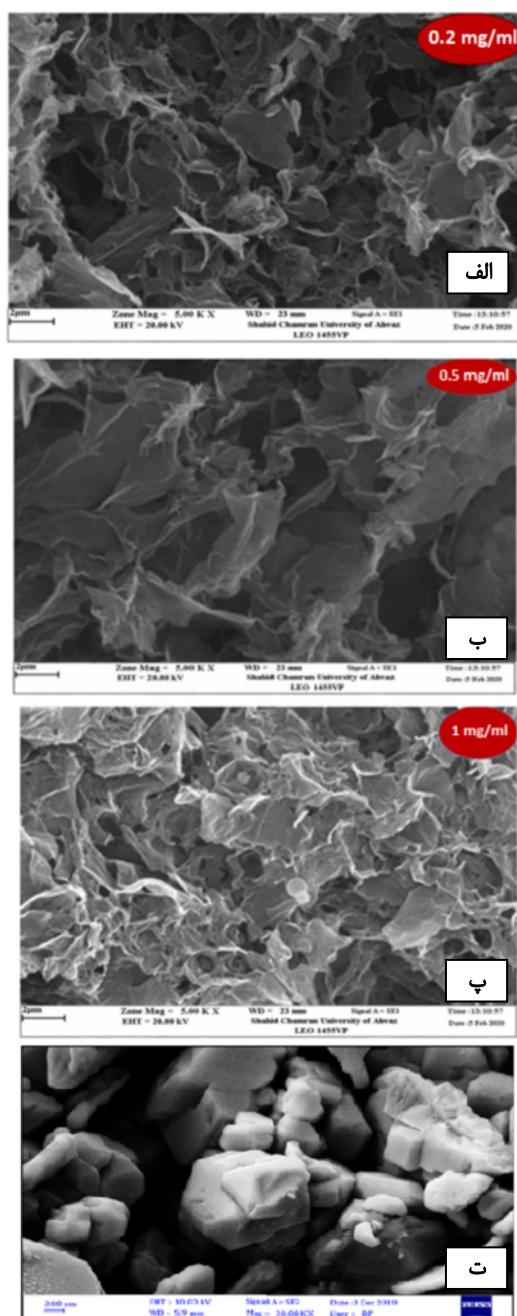
شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس نانوکامپوزیت هوازلهای تهیه شده با غلظت‌های متفاوت فریت بیسیمومت را نشان می‌دهد. قله مشخصه در ۳۳/۱۱ درجه نشان می‌دهد که BFO دارای ساختار سه‌گوشی R (لوزی رخ) از نوع پروسکایت بوده که به خوبی متبلور شده است. با کامپوزیت کردن فریت بیسیمومت با غلظت کم  $0.2\text{ mg/ml}$  با گرافن، شدت قله‌ها بسیار کم شده و در نتیجه فاز فریت بیسیمومت به خوبی تشکیل نشده است. قله پهن در ۲۴/۸ درجه مربوط به هوازل گرافن است. به‌طور کلی، تشکیل ذرات مکعبی فریت بیسیمومت نیاز به محیط قلیایی کامل دارد. افزودن اکسید گرافن باعث از بین رفتن محیط قلیایی برای رشد ذرات فریت بیسیمومت می‌شود، اما با افزایش غلظت فریت بیسیمومت بلورینگی نمونه افزایش یافته و قله‌های مربوط به فریت بیسیمومت با شدت بیشتری نمایان می‌شود [۱۱].

بررسی تصویرهای SEM

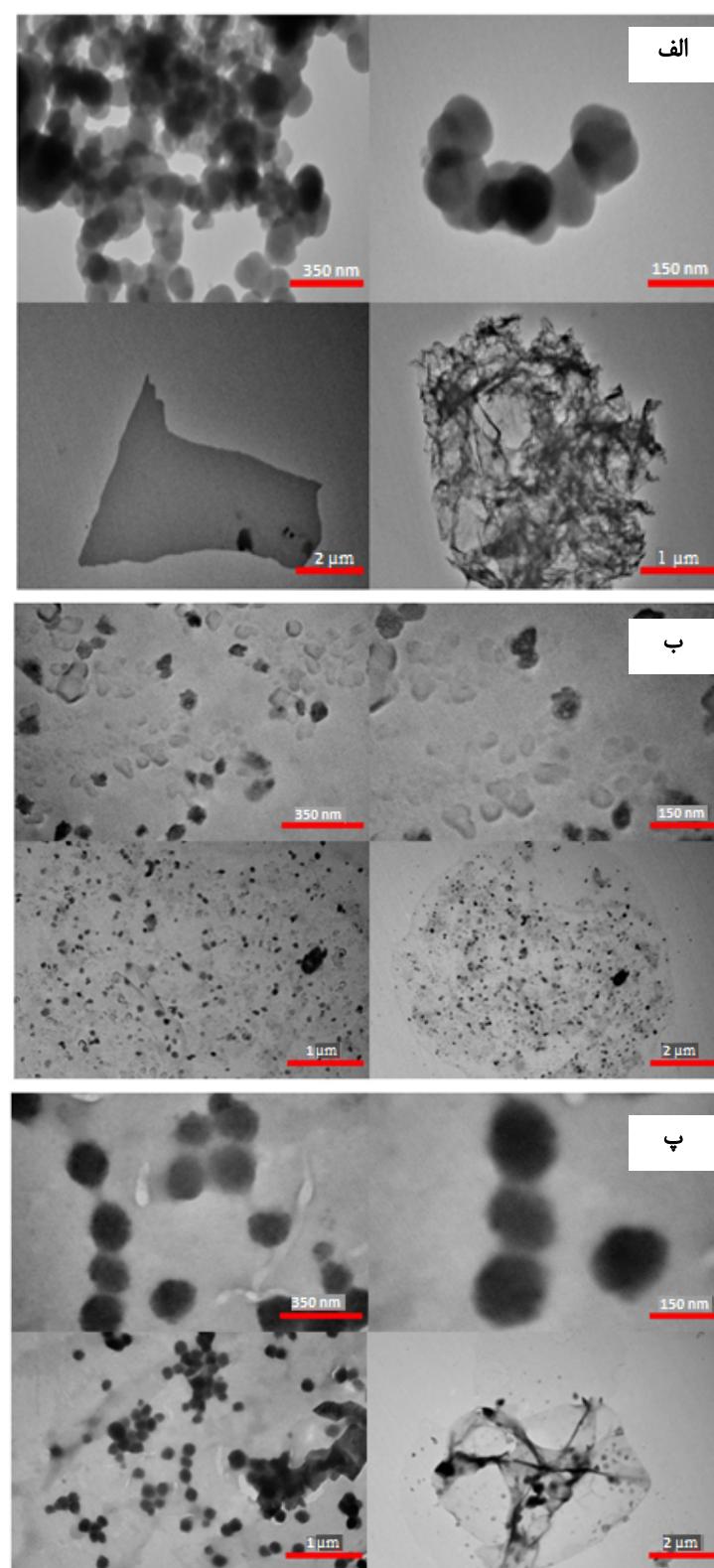
اثر کامپوزیت کردن فریت بیسموت با هوازل گرافن بر ساختار با استفاده از تصویرهای SEM بررسی شدند. شکل های ۳ (الف تا پ) تصویرهای SEM سه نمونه هوازل را نشان می دهد. ورقه های اکسید گرافن کاهش یافته از روش های مختلف از جمله پیوندهای هیدروژنی و نیروهای واندروالس برای ایجاد ساختار سه بعدی، با هم سوند خواهند داشت. منفذ باس سیاری دیده می شوند

تصویرهای TEM نسبت به ذرات در شکل ۳ ت را می‌توان بهدلیل شکسته شدن خوش‌های فریت بیسموت و تشکیل نانوذرات از آنها در فرایند نانوکامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسموت در نظر گرفت. با اندازه‌گیری اندازه ذرات با نرم‌افزار Digimizer، متوسط اندازه نانوذرات در نمونه‌های نانوکامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسموت حدود ۳۸ nm به دست آمد.

طی سنتز است. ذرات فریت بیسموت به شکل کروی دیده می‌شوند. ذرات، به علت مغناطیسی بودن با افزایش غلظت در کنار هم انباسته می‌شوند. گفتنی است که توزیع ذرات در سطح اکسید گرافن باعث کاهش هرچه بیشتر اکسید گرافن به شیوه خودسامانی شده و در نتیجه دیواره‌های منافذ نازک‌تری ایجاد می‌شود و در پی آن چگالی کاهش می‌یابد [۱۱]. کوچک شدن اندازه ذرات فریت بیسموت دیده شده در



شکل ۳ تصویرهای SEM سه نمونه نانوکامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسموت ساخته شده با غلظت‌های مختلف (الف) ۰.۲ mg/ml، (ب) ۰.۵ mg/ml، (پ) ۱ mg/ml فریت بیسموت و (ت) ذرات فریت بیسموت.

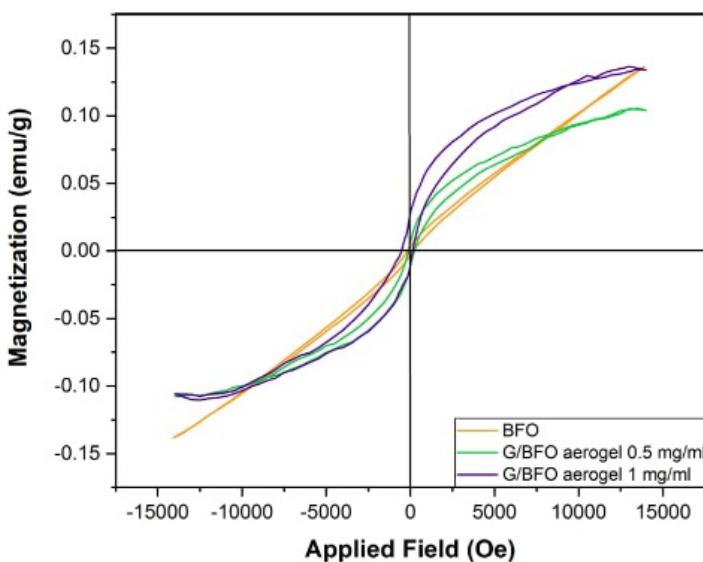


شکل ۴ تصویرهای در مقیاس‌های مختلف میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوکامپوزیت هوازن گرافن/فریت بیسموت با غلظت‌های مختلف (الف) ۰، ۰، ۰، ۵ mg/ml فریت بیسموت.

یافته است و ذرات بین صفحه‌های هوازل گرافن قرار گرفته‌اند، مغناطش ذرات پس از کامپوزیت شدن با هوازل گرافن کاهش یافته است. همچنین دلیل دیگری که می‌تواند در کاهش مغناطش مؤثر باشد، کاهش اندازه خوشة ذرات توزیع ذرات بر سطح هوازل گرافن و ناممکن بودن انباست آنهاست. مغناطش نانوکامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسموت با غلظت  $1\text{ mg/ml}$  نسبت به نانوکامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسموت با غلظت  $0.5\text{ mg/ml}$ ، بهدلیل افزایش جرم ذرات مغناطیسی فریت بیسموت افزایش یافته است. در کامپوزیت ذرات فریت بیسموت با گرافن، پیوندهای واندروالسی ذرات BFO با سطوح گرافن، احتمال تغییر انرژی سیستم و در نتیجه کار انجام شده توسط ذرات فریت بیسموت بهمنظور جایه‌جا کردن دیواره‌های گرافن را به وجود می‌ورد. این فرایند موجب می‌شود تا نانوکامپوزیت‌های تهیه شده نسبت به ذرات فریت بیسموت دارای میدان وادارندگی بزرگتری باشند [۱۲].

### بررسی منحنی‌های پسماند VSM

شکل ۵ نمودارهای به دست آمده از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی را نشان می‌دهد. مغناطش در  $12000$  ارستد ( $\text{Ms}$ )، مغناطش مانده ( $\text{Mr}$ ) و وادارندگی مغناطیسی ( $\text{Hc}$ ) ذرات فریت بیسموت و نانو کامپوزیت‌های هوازل گرافن/فریت بیسموت در جدول ۱ آمده است. در این گستره از میدان اعمال شده، مغناطش ذرات فریت بیسموت اشباع نمی‌شود. ذرات فریت بیسموت ویژگی‌های فرومغناطیسی ضعیفی از خود نشان می‌دهند. مقادیر کم به دست آمده برای بیشترین مغناطش و میدان وادارندگی مربوط به فریت بیسموت، از مشخصه‌های معمول یک ماده مغناطیسی نرم است.  $\text{Ms}$  نانوکامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسموت با غلظت  $0.5\text{ mg/ml}$  نسبت به ذرات فریت بیسموت کاهش یافته است؛ نانو صفحه‌های هوازل گرافن غیرمغناطیسی هستند و از آنجا که پس از کامپوزیت شدن با ذرات فریت بیسموت، جرم یک ماده غیرمغناطیسی افزایش



شکل ۵ منحنی‌های پسماند نمونه‌های فریت بیسموت و نانو کامپوزیت‌ها با غلظت‌های  $0.5$  و  $1$  میلی‌گرم بر میلی‌لیتر فریت بیسموت.

جدول ۱ نتایج برآمده از نمودار VSM نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با غلظت‌های متفاوت فریت بیسموت.

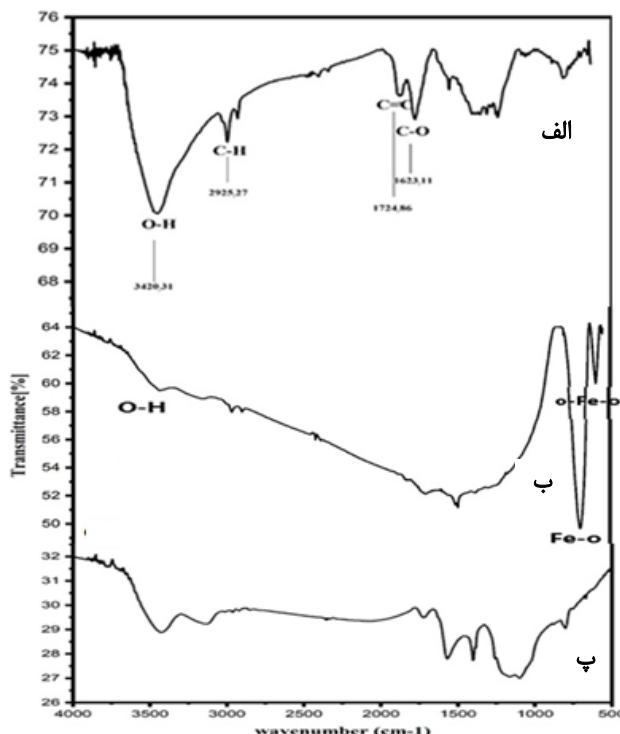
$H_c(\text{Oe})$	$M_s(\text{emu/g})$	$M_r(\text{emu/g})$	نمونه
۱۵۰	$0.137$	$0.001$	BFO خالص
۲۳۱	$0.104$	$0.007$	G/BFO aerogel $0.5\text{ mg/ml}$
۳۰۰	$0.136$	$0.028$	G/BFO aerogel $1\text{ mg/ml}$

نوار NH هم پوشی کرده باشد. از طرفی، نیترات جذب شده بر سطح نیز ارتعاش‌هایی در حدود  $1162-1334\text{ cm}^{-1}$  و  $885-806\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. ارتعاش‌های کششی نیترات را می‌توان در گستره  $1060-1162\text{ cm}^{-1}$  مشاهده کرد [۹]. شکل ۶ پ مربوط به نانوکامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسوموت با غلظت فریت بیسوموت  $1\text{ mg/ml}$  است. دیده می‌شود که پس از واکنش FT-IR اکسید گرافن حذف شده‌اند و یا شدت آنها کاهش یافته است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که اکسید گرافن احیاء شده است.

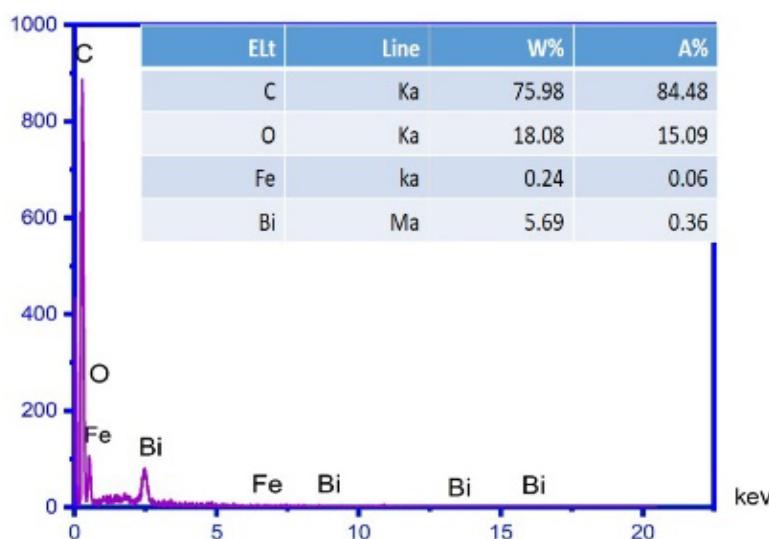
**بررسی طیفسنجی پراکندگی انرژی پرتوى ایکس**  
به منظور اطلاع دقیق‌تر از عناصر موجود در نمونه‌های نانو کامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسوموت، آنها با طیفسنج پراکندگی انرژی پرتوى ایکس (EDX) بررسی شدند. چنان‌که در شکل ۷ دیده می‌شود، قله‌های عناصر Bi و Fe و O و C در ساختار نانوکامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسوموت با غلظت امیلی گرم بر میلی لیتر فریت بیسوموت ظاهر شده‌اند که مربوط به ساختار  $\text{BiFeO}_3$  و هوازل گرافن هستند؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌ها تقریباً بدون ناخالصی هستند.

### بررسی طیف‌های FT-IR

شکل ۶ الف طیف FT-IR اکسید گرافن را نشان می‌دهد. قله جذبی قوی در حدود  $3400\text{ cm}^{-1}$  متناظر با ارتعاش‌های کششی O-H است؛ حضور این ارتعاش‌ها در سطح اکسید گرافن نشان دهنده اکسید شدن گرافن است. دو قله موجود در حدود  $1740$  و  $1620\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های C=C حلقوی هستند. قله پیرامون  $1430\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی C-O است [۱۳]. شکل ۶ ب طیف FT-IR ذرات BFO ساخته شده به روش گرمابی را نشان می‌دهد که دارای قله‌ای اساسی در گستره  $400$  تا  $600\text{ cm}^{-1}$  است. ارتعاش‌های پیوند فلز با دهنده‌های اکسیزنی و نیتروژنی بهطور معمول در طیف فروسرخ زیر  $600\text{ cm}^{-1}$  رخ می‌دهد که به علت سنگینی پیوندها در گستره انرژی بالا دیده می‌شوند. دو قله دیده شده در  $553/30$  و  $449/58\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی O-Fe-O و ارتعاش‌های خمشی FeO هستند که از مشخصه‌های گروه هشت وجهی  $\text{FeO}_6$  در سیستم‌های پروسکایت است. نوار ظاهر شده در  $3500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های OH است، البته به علت پهن بودن آن، می‌تواند با



شکل ۶ طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ (الف) اکسید گرافن، (ب) فریت بیسوموت و (پ) نانوکامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسوموت با غلظت فریت بیسوموت  $1\text{ mg/ml}$ .

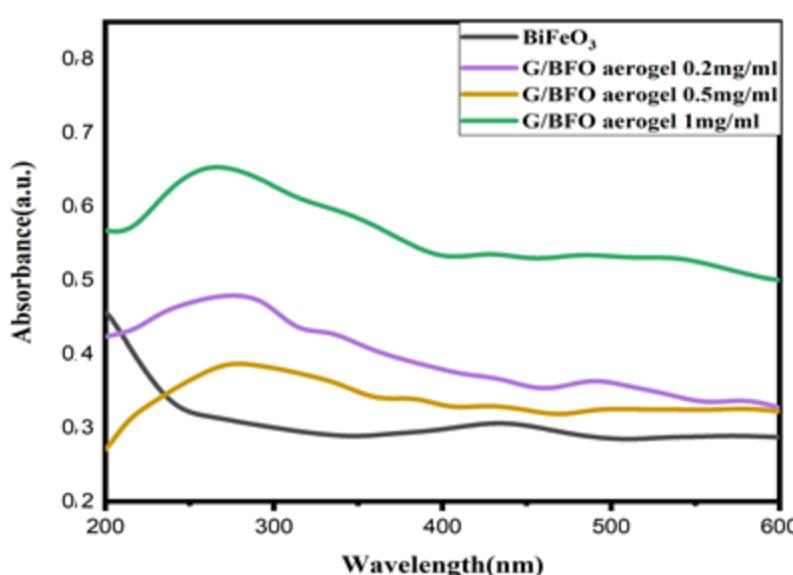


شکل ۷ طیف EDX نانوکامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسموت با غلظت ۱ mg/ml فریت بیسموت و عناصر C, O, Fe, Bi در آن.

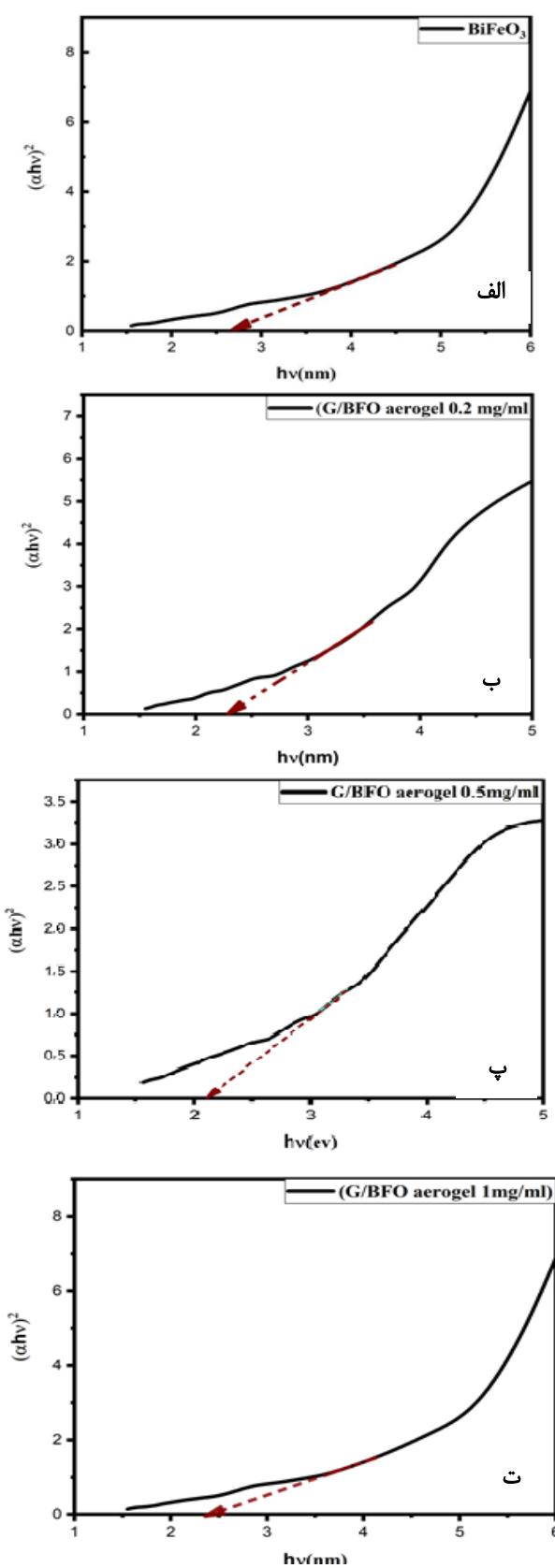
مقدار گاف انرژی نمونه‌های تهیه شده براساس رابطه تاک و نمودارهای تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  نسبت به انرژی فوتون فرودی  $(\alpha h\nu)^2$  تعیین شد (شکل ۹). به این ترتیب، گاف انرژی ذرات فریت بیسموت، نانوکامپوزیت‌های هوازل گرافن/فریت بیسموت با غلظت‌های مختلف فریت بیسموت، ۰.۵، ۰.۲، ۰.۱ و ۰.۰۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر به ترتیب ۲/۱، ۲/۳، ۲/۷ و ۲/۴ الکترون‌ولت به دست آمد. علت تغییر انرژی گاف نواری نمونه‌های کامپوزیت اثر متقابل مواد بر هم به دلیل برهم‌کنش واندروالس بین اجزاء کامپوزیت است.

#### بررسی طیف سنجی فرابنفش-مرئی

چنان که در شکل ۸ دیده می‌شود، فریت بیسموت در ۴۳۰ nm قله جذبی ضعیفی دارد. با کامپوزیت شدن فریت بیسموت با هوازل گرافن، طیف جذبی ( $\alpha$ ) در گستره ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر قابل مشاهده است. کامپوزیت کردن بر توانایی جذب فریت بیسموت در این گستره اثر دارد. موج‌هایی که جذب در آنها رخ می‌دهد به‌سمت طول موج‌های کوچک‌تر جابه‌جا شده‌اند که این دلیلی بر کاهش اندازه ذرات پس از کامپوزیت شدن با هوازل گرافن است [۱۱].



شکل ۸ طیف فرابنفش-مرئی ذرات فریت بیسموت و نانوکامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسموت با غلظت‌های متفاوت فریت بیسموت.



شکل ۹ نمودار تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  نسبت به انرژی فوتون برای (الف) ذرات فریت بیسموت، (ب) نانوکامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسموت با غلظت  $0.2 \text{ mg/ml}$ ، (پ) نانوکامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسموت با غلظت  $0.5 \text{ mg/ml}$  و (ت) نانوکامپوزیت هوازل گرافن/فریت بیسموت با غلظت  $1 \text{ mg/ml}$

### بررسی نتایج فوتولیزوری

اساس واکنش‌های فوتولیزوری ایجاد یک زنجیره انتقال بین الکترون و حفره است. انجام واکنش فوتولیزوری شامل ۴ مرحله است : (۱) جذب انرژی نور برای تولید جفت‌های الکترون - حفره، (۲) جدایی بارهای برانگیخته شده، (۳) انتقال حفره - الکترون به سطح فوتولیزور و (۴) استفاده از بارهای موجود در سطح واکنش‌های اکسایش - کاهش.

بخش بزرگی از جفت‌های الکترون - حفره در مسیر حرکت یا در سطح باز ترکیب شده و انرژی جذب شده توسط الکترون به صورت گرما آزاد می‌شود. هوازل گرافن بهدلیل داشتن مساحت سطح زیاد با جداسازی بارهای ایجاد شده آهنگ بازترکیب الکترون - حفره را کاهش می‌دهد.

شکل ۱۰ میزان تجزیه رنگ آبی مตیل توسط ذرات فریت بیسموت و نانو کامپوزیت‌های با غلظت‌های متفاوت فریت بیسموت را نشان می‌دهد که  $C_0$  و  $C$  به ترتیب بیانگر غلظت آلانینه در زمان  $t$  و غلظت اولیه آلانینه هستند. با توجه به نتایج بدست آمده، بهدلیل بی اثر بودن آزمایش نورکافت، از بهحساب آوردن آن در فرایند فوتولیزوری صرفنظر شد. چنان که از شکل ۱۰ دیده می‌شود، بیشترین میزان تجزیه رنگ آبی متیل در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه مربوط به نانوکامپوزیت هوازل گرافن / کامپوزیت  $0.5 \text{ mg/ml}$  نسبت به غلظت‌های متفاوت فریت بیسموت در نانوکامپوزیت‌هاست.

نتایج نشان می‌دهند که کامپوزیت کردن اکسید گرافن با ذرات فریت بیسموت موجب کاهش گاف نوار انرژی می‌شود. از آنجا که پاسخ به نور کامپوزیت‌ها در گستره نور مرئی است، در شرایط یکسان بودن شدت نور تابیده شده، میزان جدایی الکترون - حفره در هوازل نانوکامپوزیت گرافن / فریت بیسموت  $0.5 \text{ mg/ml}$  بیشینه است. افزایش فعالیت فوتولیزوری نانوکامپوزیت‌ها نسبت به ذرات خالص فریت بیسموت در گستره نور مرئی را می‌توان به مساحت سطح ویژه بزرگ و ساختار سه بعدی هوازل گرافن نسبت داد که می‌تواند مسیرهای انتقال بیشتری را برای الکترون‌ها فراهم آورد و به‌طور مؤثر میزان جدایی الکترون و حفره‌های ایجاد شده را

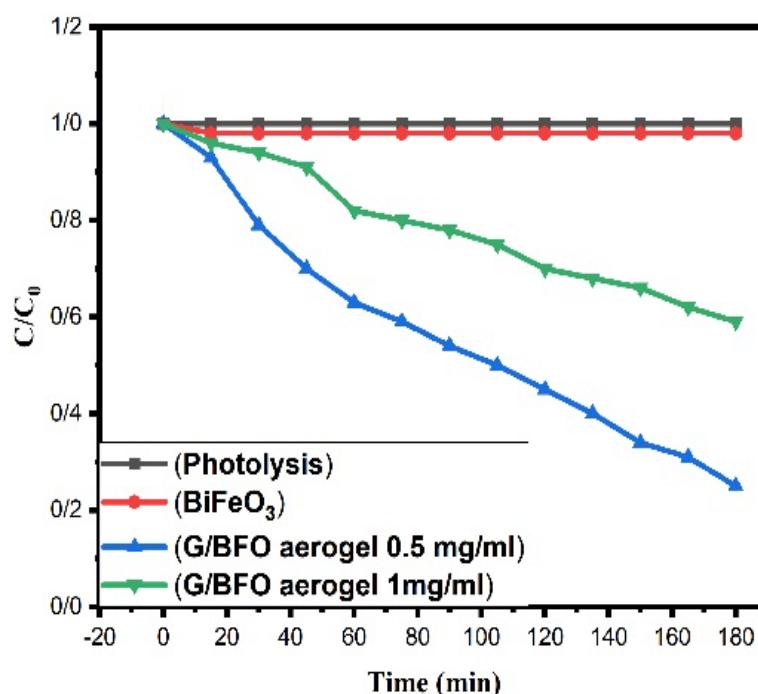
بهبود ببخشد.

بهمنظر بررسی پویایی آزمایش، نخست مدل ریاضی لانگمور - هینشلور德 تعریف می‌شود. این مدل با در نظر گرفتن واپستگی آهنگ واکنش به غلظت آلانینه، از ساده‌ترین مدل‌های ریاضی است که نتایج تجزیه فوتولیزوری بسیاری از مواد آلی با آن همخوانی دارد. بر اساس این مدل، آهنگ تجزیه فوتولیزوری آلانینه را می‌توان به صورت زیر نوشت.

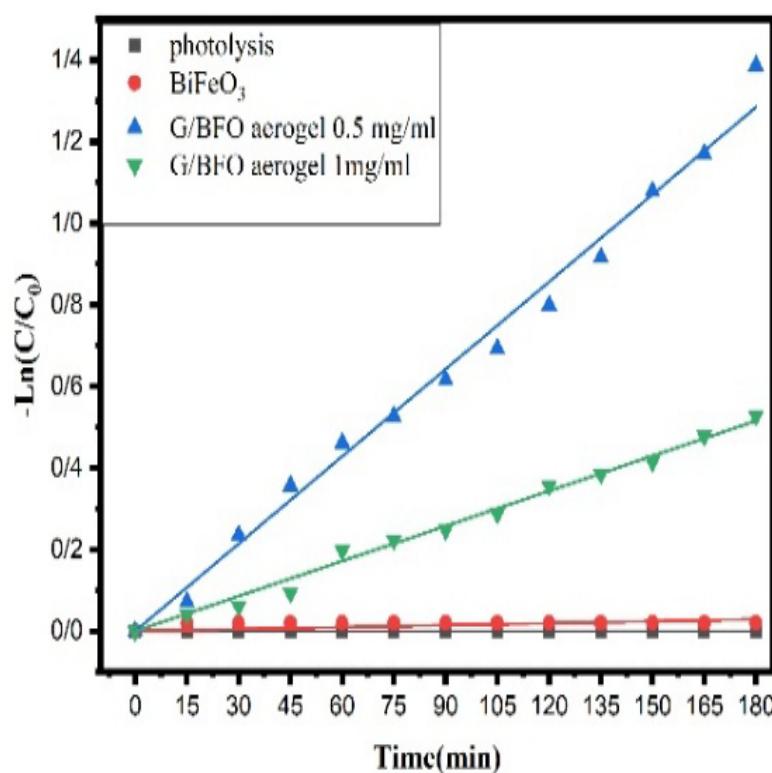
بر این اساس، تغییرات لگاریتمی غلظت آلانینه با زمان خطی است و شبی آهنگ تجزیه رنگ (k) را نشان می‌دهد که افزایش آن به معنای افزایش سرعت واکنش است. شکل ۱۱ تغییرات لگاریتمی غلظت نسبی آبی متیل با زمان تابش نور مرئی را نشان می‌دهد. ثابت آهنگ تجزیه رنگ آبی متیل توسط نانو کامپوزیت‌های تهیه شده نشان می‌دهد که بیشترین آهنگ تجزیه رنگ مربوط به نانوکامپوزیت هوازل گرافن / فریت بیسموت  $0.5 \text{ mg/ml}$  است، زیرا هوازل نانوکامپوزیت فریت بیسموت با غلظت  $0.5 \text{ mg/ml}$  دارای کمترین چگالی و بیشترین تخلخل در میان نمونه‌های سنتز شده است، این دو عامل موجب می‌شوند که مساحت سطح بیشتری در دسترس بوده و در پی آن جذب سطحی واکنش دهنده‌ها افزایش یابد و در نتیجه سطح فوتولیزوری در معرض مکان‌های فعال بیشتری قرار گیرد.

البته، پژوهش‌ها نشان داده‌اند که کامپوزیت کردن مواد با گرافن، برای مثال کامپوزیت  $\text{TiO}_2$  با نانورقه‌های اکسید گرافن، می‌تواند گاف نواری را از حدود  $3/2 \text{ eV}$  تا  $2 \text{ eV}$  کاهش دهد. [۱۴]. بنابراین تغییر انرژی گاف اپتیکی نواری در نمونه‌های کامپوزیتی قابل توجیه است. افزون بر آن با توجه به شکل ۹، نانوکامپوزیت هوازل گرافن / فریت بیسموت با غلظت  $0.5 \text{ mg/ml}$  دارای کمترین انرژی گاف اپتیکی در میان نمونه‌های ساخته شده است، بنابراین در مدت زمان معین، نانوکامپوزیت هوازل گرافن / فریت بیسموت با غلظت  $0.5 \text{ mg/ml}$  در تجزیه ترکیب آلی سریع‌ترین و بهترین عملکرد را دارد.

$$-\ln \frac{c}{c_0} = kt$$



شکل ۱۰ نمودارهای  $(C/C_0)$  نسبت به زمان تابش نور مرئی برای رنگ آبی متیل در حضور ذرات فریت بیسموت و کامپوزیت‌های تهیه شده با غلظت‌های متفاوت فریت بیسموت.



شکل ۱۱ پیروی تجزیه فتوکاتالیزوری رنگ آبی متیل از اصل لانگمویر-هینشلورد در حضور ذرات فریت بیسموت و نانو کامپوزیت‌های تهیه شده با غلظت‌های متفاوت فریت بیسموت

- applications," Journal of nanoscience and nanotechnology, 15, 9693-9698, (2015).*
- [5] Subramoney S., "Science of fullerenes and carbon nanotubes. By MS Dresselhaus", G. Dresselhaus, and PC Eklund, XVIII, 965 pp., Academic press, San Diego, CA 1996, hardcover, ISBN 012-221820-5," Advanced Materials, 9, 1193-1193, (1997).
- [6] Li J., Xu J., Xie Z., Gao X., Zhou J., Xiong J., et al., "Diatomite-Templated Synthesis of Freestanding 3D Graphdiyne for Energy Storage and Catalysis Application", Advanced Materials, 30, 1800548, (2018).
- [7] Chen F., Li S., Chen Q., Zheng X., Liu X., Fang S., "3D graphene aerogels-supported Ag and Ag@ Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> heterostructure for the efficient adsorption-photocatalysis capture of different dye pollutants in water", Materials Research Bulletin, 105, 334-341, (2018).
- [8] Hao C., Xiang J., Hou H., Lv W., Lv W., Hu W., et al., "Photocatalytic performances of BiFeO<sub>3</sub> particles with the average size in nanometer, submicrometer, and micrometer", Materials Research Bulletin, 50, 369-373, (2014).
- [9] Chen C., Cheng J., Yu J., Che L., Meng Z., "Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites", Journal of Crystal Growth, 291, 135-139, (2006).
- [10] Park S., Ruoff R. S., "Chemical methods for the production of graphenes", Nature nanotechnology, 4, 217, (2009).
- [11] Li J., Wang Y., Ling H., Qiu Y., Lou J., Hou X., et al., "Significant enhancement of the visible light photocatalytic properties in 3D BiFeO<sub>3</sub>/graphene composites", Nanomaterials, 9, 65, (2019).
- [12] Kusumawati R., "Synthesis and Characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ rGO Composite with Wet-Mixing (ex-situ) Process," in Journal of Physics Conference Series, 012048, (2019).
- [13] Bera M., Gupta P., Maji P. K., "Facile one-pot synthesis of graphene oxide by sonication assisted mechanochemical approach and its

**برداشت**

هوazel گرافن و ذرات فریت بیسموت و همچنین هوazel گرافن/فریت بیسموت به روش گرمابی تهیه شدن. کامپوزیت شدن فریت بیسموت با هوazel گرافن موجب کاهش چگالی هوazel گرافن و کاهش اندازه ذرات فریت بیسموت شد. مغناطش بیشینه نمونه‌های کامپوزیت شده نسبت به ذرات فریت کاهش یافت. گاف انرژی نانوکامپوزیت هوazel گرافن/فریت بیسموت با غلظت فریت بیسموت ۰/۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر نسبت به دیگر نمونه‌ها کمترین است. میزان تخریب بیسموت ۰/۵ mg/ml بیشترین میزان تخریب رنگ آبی متیل را نتیجه داد.

**قدرتانی**

نویسنده‌گان این مقاله از دانشگاه شهید چمران اهواز برای حمایت از این پژوهش با پژوهانه به شماره SCU.SP1400.559 قدردانی می‌کنند.

**مراجع**

- [1] Goldman A., *Modern ferrite technology*: Springer Science & Business Media, (2006).
- [2] Salje E. K., Hayward S. A., Lee W. T., "Ferroelastic phase transitions: structure and microstructure", Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography, 61, 3-18, (2005).
- [3] Ponraj C., Vinitha G., Daniel J., "A review on the visible light active BiFeO<sub>3</sub> nanostructures as suitable photocatalyst in the degradation of different textile dyes", Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 7, 110-120, (2017).
- [4] Niu F., Gao T., Zhang N., Chen Z., Huang Q., Qin L., et al., "Hydrothermal synthesis of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles for visible light photocatalytic

- [14] Timoumi A., "Reduction Band Gap Energy of  $TiO_2$  Assembled with Graphene Oxide Nanosheets", *Graphene*, 7, 31-38 (2018). *surface chemistry*", *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 18, 902-912, (2018).