



## ساخت و بررسی ویژگی‌های ساختاری، نوری و فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های $\text{BiFeO}_3$ / اکسید گرافن کاهش‌یافته

فاطمه نوری، احمد قلی‌زاده\*

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

(دریافت مقاله: ۹۸/۵/۱۲، نسخه نهایی: ۹۸/۸/۲۷)

**چکیده:** در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های  $\text{BiFeO}_3$  / اکسید گرافن کاهش‌یافته ( $\text{BFO} / \text{RGO}$ ) با ورود  $\text{RGO}$  در ساختار نانوذرات  $\text{BFO}$  به روش فراصوتی کوتاه مدت تهیه شدند. بررسی الگوهای پراش پرتو  $X$  و طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه نشان می‌دهد که کامپوزیت  $\text{BFO} / \text{RGO}$  با موفقیت سنتز شده است. جذب پرتوهای  $UV\text{-}Vis$  نشان می‌دهد که ورود  $\text{RGO}$  می‌تواند به‌طور موثری بازترکیب جفت‌های الکترون و حفره تولید شده در  $\text{BFO}$  را کاهش دهد و همچنین کامپوزیت‌های  $\text{BFO} / \text{RGO}$  دارای گاف انرژی کمتری نسبت به مقدار ۱/۹۷ الکترون ولت برای  $\text{BFO}$  هستند. نانوکامپوزیت‌های  $\text{BFO} / \text{RG}$  عملکرد فوتوکاتالیزوری با ثباتی دارند و توانایی فوتوکاتالیزوری در تابش نور مرئی برای تخریب محلول آبی متیل اورانژ بسیار بالاتری از  $\text{BFO}$  اولیه نشان می‌دهند. سرانجام، سازوکار احتمالی برای عملکرد فوتوکاتالیزوری بهتر نانوکامپوزیت  $\text{BFO} / \text{RGO}$  بررسی شده است.

**واژه‌های کلیدی:** نانوکامپوزیت؛ اکسید گرافن؛ اکسید گرافن کاهش‌یافته؛ فریت بیسموت؛ ویژگی‌های ساختاری و نوری؛ فعالیت فتوکاتالیزوری

### مقدمه

در یک‌فاز دارا هستند. با این حال، تعریف چندفرویی‌ها به نظم‌های بلندبرد دیگر مانند پادفرومغناطیس نیز گسترش یافته است. بنابراین هر ماده‌ای که بیش از یکی از این ویژگی‌ها را باهم داشته باشد چندفرویی نامیده می‌شود. امروزه چندفرویی بودن بیش‌تر به ترکیب فروالکترونیک و مغناطیس (فرومغناطیس، پادفرومغناطیس) در یک ماده اشاره دارد [۵، ۶]. فریت بیسموت  $\text{BiFeO}_3$  ( $\text{BFO}$ ) از چند فرویی‌های با همزیستی هم‌زمان پادفرومغناطیس و فروالکترونیک در دمای اتاق است که ساختار پروسکایت لوزی‌رخ را نشان می‌دهد. نظم پاد-فرومغناطیس را با دمای نیل ( $T_N$ ) حدود  $370^\circ\text{C}$  و ویژگی‌های فروالکترونیک را با دمای کوری ( $T_C$ ) بالا حدود  $830^\circ\text{C}$  است [۷، ۸].

گرافن ورقه‌ای دوبعدی از اتم‌های کربن با اتصال  $sp^2$  در

مشکل عمده صنایع تولید رنگ‌های صنعتی سمی است که با گذر زمان محیط زیور را تخریب می‌کنند. به دلیل اهمیت این موضوع، فتوکاتالیزورهایی سنتز می‌شوند تا پیش از ورود این آلودگی‌ها به محیط‌های آبی آن‌ها را تصفیه کرده و اثر منفی آن‌ها را کاهش دهند. امروزه بررسی تخریب ترکیب‌های رنگی توسط نیم‌رساناها به‌عنوان فتوکاتالیزورها بسیار اهمیت دارد [۱، ۲]. گاهی این فتوکاتالیزورها خود به‌تنهایی قادر به تخریب شدید ترکیب‌های رنگی نیستند. از این رو، تقویت‌کننده‌هایی به آن‌ها اضافه می‌شوند که می‌توانند درصد تخریب را بسیار افزایش دهند [۳، ۴].

مواد چندفرویی دو یا چند ویژگی فرویی (مانند فرو-الکترونیک، فرومغناطیس، فروالاستیک و فروتروئید) [۱، ۵-۸] را

مرحله‌ای و به‌طور همزمان با ترکیب همه پیش‌ماده‌های مربوط به  $BFO$  و  $GO$  در فرایند ساخت تهیه شده اند و سرانجام با گرمادهی و خشک کردن به کامپوزیت  $BFO / RGO$  تبدیل شده‌اند. در برخی گزارش‌ها، نخست فرایند گرمادهی  $GO$  به  $RGO$  با گاف نواری کوچکتر  $1.7\text{ eV}$  انجام شده و سرانجام تک نمونه کامپوزیت  $BFO / RGO$  طی فرایند دومرحله‌ای تهیه شده است. اما در این پژوهش، نمونه‌های  $RGO$  با گاف‌های نواری و رسانندگی متفاوت طی فرایند گرمادهی تهیه شده و در ادامه طی یک فرایند دومرحله‌ای چندین نمونه کامپوزیت  $BFO / RGO$  تهیه شدند. اثر گاف‌های نواری و رسانندگی‌های متفاوت نمونه‌های  $RGO$  بر فعالیت فوتوکاتالیزوری کامپوزیت  $BFO / RGO$  در تخریب مواد رنگی بررسی شد.

### روش پژوهش

#### تهیه نانوپودر فریت بیسموت

در این پژوهش، نخست محلولی از نیترات‌های مواد اولیه با نسبت مول نیترات به اسیدسیتریک ۱:۱ آماده شد. نانوذرات  $BFO$  با استفاده از  $0.645\text{ گرم نیترات بیسموت (III)}$  پنج‌آبه  $5H_2O$ ،  $0.775\text{ گرم نیترات آهن(III)}$  نه‌آبه  $9H_2O$ ،  $3\text{ اسیدسیتریک و اسید نیتریک}$  به روش سیترات نیترات تهیه شدند [۱۲-۱۴]. برای این کار، نخست نیترات بیسموت با ۵ سی‌سی اسید نیتریک غلیظ به مدت ۱ ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شد تا محلول کاملاً شفاف شود. به‌طور جداگانه، نیترات آهن و اسیدسیتریک با آب یون‌زدایی حل‌شد. سپس محلول نیترات بیسموت و نیترات آهن به‌آرامی به اسیدسیتریک اضافه‌شده و به مدت ۲۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار داده‌شد تا محلول کاملاً شفاف به دست آید. در ادامه، این محلول به مدت ۱۸ ساعت درون گرمکن در دمای  $80^\circ\text{C}$  خشک شد. پس‌از آن، فراورده برای کلسینه شدن در کوره  $120^\circ\text{C}$  برای ۲ گرمادهی شد و برای پخت نهایی به مدت ۳ ساعت در کوره در دمای  $650^\circ\text{C}$  قرار داده شد.

#### تهیه صفحات اکسید گرافن

نانوصفحات اکسید گرافن،  $GO$ ، به‌روش بهبودیافته سنتز شدند [۳، ۱۰]. به این منظور، ۳ گرم از پودر گرافیت با ۱۸ گرم پودر پرمنگنات پتاسیم (۶:۱) به مخلوط غلیظی از ۳۶۰ میلی‌لیتر  $H_2SO_4$  و ۴۰ میلی‌لیتر  $H_3PO_4$  با نسبت مولی ۱:۹ اضافه شد. هم‌زمان با اضافه کردن گرافیت و پرمنگنات پتاسیم، دمای اسید تا  $60^\circ\text{C}$  افزایش یافت. سپس، محلول به مدت ۱۲ ساعت

وضعیتی قرار می‌گیرند که شبکه‌ای از شش‌ضلعی‌های منتظم را در حالت آرمانی ایجاد می‌کنند و هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر پیوند دارد [۹]. در این حالت، طول پیوند کربن-کربن در گرافن حدود  $0.142\text{ نانومتر}$  است. گرافن با گاف نواری صفر دارای مقاومت الکترونی حدود  $10^{-6}$  اهم-سانتیمتر، چگالی جریان بالا و تحرک‌پذیری الکترونی بسیار بالا در دمای اتاق است. افزون بر این، گرافن ویژگی‌های مکانیکی، نوری، گرمایی و الکتروشیمیایی بی‌مانند، ترابرد هوایی، بی‌اثر بودن از نظر شیمیایی، رسانندگی گرمایی بالا، عبور نوری و آب‌گریزی بسیار بالا در مقیاس نانو دارد [۱۰]. اکسید گرافن در ساختار بلوری شش‌گوشی شکل می‌گیرد و به دلیل وجود گروه‌های اکسیژنی بر صفحات آن و به هم ریختن ساختار اصلی گرافنی، از ویژگی-های اصلی گرافن مانند رسانایی (الکتریکی-گرمایی) خوبی برخوردار نیست. البته به دلیل وجود گروه‌های اکسیژنی، اکسید گرافن توانایی برهم‌کنشی بهتری با مواد دارد و همچنین از زیست‌سازگاری بهتری برخوردار است. حضور گروه‌های عاملی در دو طرف صفحه و لبه‌های اکسید گرافن، موجب ویژگی آب‌دوستی و انحلال خوب این ماده در آب و حلال‌های آلی می‌شود [۱۱].

سنتز گرافن بسیار پرهزینه و سخت است؛ از این رو برای نزدیکی ساختار اکسید گرافن به گرافن، روش‌های مختلفی برای کاهش اکسید گرافن و تبدیل آن به گرافن وجود دارد [۹]. در این پژوهش، نخست اکسید گرافن به روش بهبود یافته تهیه شد و در ادامه در دماهای  $150$ ،  $200$  و  $400^\circ\text{C}$  در جریان گاز مونواکسید کربن ( $CO$ ) قرار گرفت. به این ترتیب، نمونه‌های اکسید گرافن کاهش‌یافته در سه دمای مختلف تهیه شد که با توجه به نتایج به‌دست آمده، نمونه کاهش‌یافته در دمای  $400^\circ\text{C}$  با توجه به مقدار گاف نواری انرژی پایین‌تر، بهتر کاهش یافته است. با توجه به اهمیت اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش‌یافته به‌عنوان تقویت‌کننده بی‌مانند و فریت بیسموت به‌عنوان یک پایه با ویژگی‌های نادر، از این دو ماده ارزشمند در ساخت نانوکامپوزیت‌های مورد استفاده در تخریب ترکیب رنگی متیل اورانژ استفاده‌شده است. این کار می‌تواند بینش بهتری در زمینه طراحی فوتوکاتالیزور پیشرفته برای تصفیه فاضلاب و حفاظت از محیط زیست ارائه دهد. با وجود چند پژوهش انجام شده پیرامون فعالیت فوتوکاتالیزوری کامپوزیت  $BFO / RGO$ ، اما این کار دارای نوآوری‌های است؛ کامپوزیت‌های  $BFO / RGO$  در برخی مقالات به صورت تک-

های لورنتسی و گاوسی هستند. در روش هالدر - واگنر، اندازه بلورک و میکرو کرنش شبکه از رابطه زیر به دست می‌آید [۱۵]:

$$\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d^*}\right)^2 = \left(\frac{1}{D}\right)\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d^{*2}}\right) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (2)$$

که در آن،  $\beta_{hkl}^* = \beta_{hkl} \cos \theta / \lambda$  و  $d^* = \sin \theta / \lambda$  هستند.

در این روش، نمودار  $\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d^{*2}}\right)^2$  (محور  $y$ ) بر حسب  $\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d^{*2}}\right)$  (محور  $x$ ) برای شدیدترین قله‌های صفحات  $hkl$  رسم می‌شود. اندازه متوسط بلورک‌ها از وارون شیب برازش خطی و میکروکرنش از ریشه عرض از مبدأ به دست می‌آیند [۱۵].

طیف فروسرخ نمونه‌ها با دستگاه  $FT-IR$  پرکین-المر مدل  $RXI$ ، در گستره عدد موجی  $400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  از قرص‌های تهیه شده از افزودن مقدار کافی از نمونه به  $KBr$  و اعمال فشار  $10$  تن توسط دستگاه پرس ثبت شد.

برای بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها، از طیف جذبی این نانو ذرات ثبت شده به وسیله طیف‌سنج  $UV-Vis$  مدل  $4802 UNICO$  در ناحیه فرابنفش استفاده شد. برای محاسبه انرژی گاف نمونه‌ها که از نوع مستقیم است، از برون‌یابی قسمت خطی نمودار  $(ahv)^2$  بر حسب  $h\nu$  استفاده می‌شود که  $h\nu - \alpha$  ضریب جذب است انرژی فوتون بر حسب الکترون‌ولت و  $\alpha$  ضریب جذب است [۱۷].

برای انجام آزمون فتوکاتالیزوری با توجه به طیف جذبی نانوکامپوزیت‌ها، تخریب ( $D$ ) و درصد تخریب ( $PD$ ) متیل‌اورانژ به وسیله کاتالیزور موردنظر با روابط زیر به دست آمد [۲، ۱]:

$$D = (A_0 / A_t) \quad (3)$$

$$PD = \left( \frac{A_0 - A_t}{A_t} \right) \times 100 \quad (4)$$

که  $A_0$  مقدار جذب اولیه‌ی محلول متیل‌اورانژ و  $A_t$  جذب پس از اضافه شدن کاتالیزور در زمان‌های مختلف است.

### بحث و بررسی

#### نتایج ساختاری روی نمونه‌های $GO/ RGO$

در الگوهای  $XRD$  نمونه‌های  $GO$  و  $RGO$  (شکل ۱)، یک قله پراشی پهن شدید ( $002$ ) و یک قله پهن ضعیف ( $100$ ) دیده می‌شود که پیشتر نیز گزارش شده‌اند [۹]. در اینجا برای نمونه  $GO$  قله ( $002$ ) در  $2\theta = 9.4^\circ$  و قله ( $100$ ) در زاویه

توسط همزن مغناطیسی هم زده شده و دمای آن در  $50^\circ C$  ثابت نگه داشته شد. سپس محلول به دست آمده تا دمای اتاق سرد شده و  $400$  میلی‌لیتر یخ (تهیه شده با آب یون‌زدایی شده) و  $3$  میلی‌لیتر آب اکسیژنه به آن اضافه و به مدت نیم ساعت توسط همزن مغناطیسی مخلوط شد. محلول به دست آمده طی چند مرحله پی‌درپی توسط  $200$  میلی‌لیتر آب و اسید هیدروکلردریک و اتانول شست‌وشو داده شد و سپس برای  $10$  دقیقه با آهنگ  $4000$  دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد. زل به دست آمده با  $200$  میلی‌لیتر دی‌متیل اتر لخته شده و به مدت  $24$  ساعت در دمای اتاق زیر خلأ خشک شد.

#### تهیه اکسید گرافن کاهش یافته

اکسید گرافن به منظور کاهش گاف نواری، برای  $4$  ساعت در دماهای مختلف  $150$ ،  $200$  و  $400^\circ C$  در معرض شارش گاز  $CO$  قرار داده شد [۹].

#### تهیه نانوکامپوزیت‌های $BFO-GO/ RGO$

به منظور تولید نانوکامپوزیت‌های  $BFO-GO/ RGO$ ، مقادیر  $BFO$  و  $9$  درصد وزنی از  $GO$ ،  $RGO(150)$ ،  $RGO(200)$  و  $RGO(400)$  در  $5$  میلی‌لیتر اتانول بر همزن مغناطیسی به طور جداگانه حل شده و سپس برای مدت  $20$  دقیقه، در معرض امواج فراصوتی قرار داده شدند. پس از مخلوط کردن محلول‌های  $BFO$  و محلول‌های  $RGO/GO$ ، مخلوط‌های به دست آمده برای  $30$  دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شده و در پایان به مدت  $3$  ساعت در گرمکن در دمای  $90^\circ C$  خشک شدند.

#### مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت‌های $BFO-GO/ RGO$

الگوی پراش پرتو  $X$  ( $XRD$ ) نانوکامپوزیت‌های پودری با استفاده از طیف‌سنج پرتوایکس مدل  $Advanced-D8$  شرکت  $Bruker$  موجود در آزمایشگاه تحقیقاتی حالت جامد دانشگاه دامغان، با تابش  $Cu-K\alpha$  با طول موج  $1.5404 \text{ \AA}$  در گستره زاویه‌ای  $2\theta = 5 - 80^\circ$  با اندازه گام  $0.04^\circ$  و زمان روبش گام  $1s$  در دمای اتاق ثبت شدند. برای بررسی فاز مواد سنتز شده، الگوهای پراشی نمونه‌ها با استفاده از نرم‌افزار  $Xpert$  تفسیر شدند. اندازه متوسط بلورک‌ها ( $D$ ) و میکرو کرنش ( $\varepsilon$ ) بر اساس پهنای قله‌های  $XRD$  در نیم ارتفاع بیشینه،  $\beta_{hkl}$ ، با استفاده از روش هالدر - واگنر ( $H-W$ ) محاسبه شد. این روش تقریب زیر را ارائه می‌دهد [۱۵، ۱۶]:

$$\beta_{hkl}^2 = \beta_L \beta_{hkl} + \beta_G^2 \quad (1)$$

که در آن  $\beta_L$  و  $\beta_G$  و به ترتیب پهن‌شدگی وابسته به توزیع-

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (۷)$$

که  $\lambda$  طول موج تابش  $Cu-K\alpha$  دستگاه پراش پرتوی  $X$  و برابر با  $1.5404 \text{ \AA}$  است. مقادیر به دست آمده برای پارامترهای یاخته یک،  $a$  و  $c$ ، در جدول ۱ آورده شده است. دیده می‌شود که  $a$  و  $c$  به تدریج با افزایش دمای گرمادهی، کاهش می‌یابند. این رفتار می‌تواند به دلیل حذف مولکول‌های آب و گروه‌های دربردارنده اکسیژن مانند اپوکسی، هیدروکسیل، کربونیل و کربوکسیلیک بین لایه‌های کربن  $GO$  باشد [۱۸-۲۰].

#### نتایج نوری صفحات $GO/RGO$

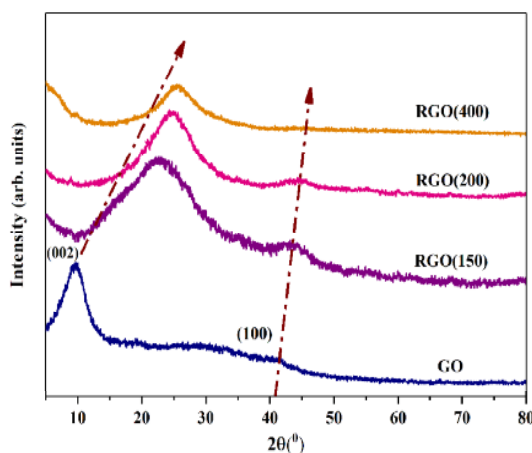
شکل ۲ نمودار مربوط به محاسبه‌ی گاف انرژی ( $E_g$ ) نمونه‌های  $GO/RGO$  با استفاده از قانون تاک را نشان می‌دهد. چنان که در شکل ۲ و جدول ۱ دیده می‌شود، اکسید گرافن دارای گاف انرژی با پهنای  $3.0 \text{ eV}$  است. برای کنترل انرژی گاف نواری در اکسید گرافن، عملیات کاهش اکسید گرافن با گاز مونواکسید کربن و در شرایط مختلف مورد آزمون قرار گرفت. چنان که در شکل ۲ و جدول ۱ دیده می‌شود، مقادیر گاف انرژی نمونه‌ها با افزایش دمای کاهش  $GO$  کاهش یافته است. کاهش گاف نواری نشان‌دهنده از بین رفتن گروه‌های عاملی اکسیژن برای تشکیل ساختار گرافن است [۹].

$2\theta = 42.42^\circ$  آشکار شده است. به دلیل کاهش ورقه‌های  $GO$ ، مکان قله‌های پراشی (۰۰۲) و (۱۰۰) در نمونه‌های  $RGO$  به سمت زوایای بزرگتر جابه‌جا شده‌اند، به طوری که قله‌ها برای نانوکامپوزیت  $RGO(400)$  به ترتیب در  $2\theta = 25.58^\circ$  و  $2\theta = 43.97^\circ$  دیده می‌شوند. کاهش فاصله  $d$  ناشی از حذف گروه‌های فعال اکسیژنی مولکول‌های آب چون اپوکسی، هیدروکسیل، کربونیل و کربوکسیل بین لایه‌های کربن اکسید گرافن ( $GO$ ) و در نتیجه کمتر شدن تعداد لایه‌های اکسید گرافن است. جابه‌جایی قله‌ها با کاهش حجم یاخته یک ساختار شش‌گوشی همراه است. افزون بر تغییر مکان قله‌ها با افزایش دمای گرمادهی، قله‌ها پهن‌تر نیز می‌شوند. به طور کلی، رابطه فاصله بین صفحه‌ای با شاخص‌های میلر ( $hkl$ )

$$\frac{4\sin^2 \theta}{a^2} = \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (۵)$$

بر این اساس برای همه نمونه‌ها، پارامتر شبکه  $a$  از مکان زاویه‌ای (۰) قله پراشی (۱۰۰) و پارامتر شبکه  $c$  از مکان زاویه‌ای قله (۰۰۲) به صورت زیر محاسبه شد:

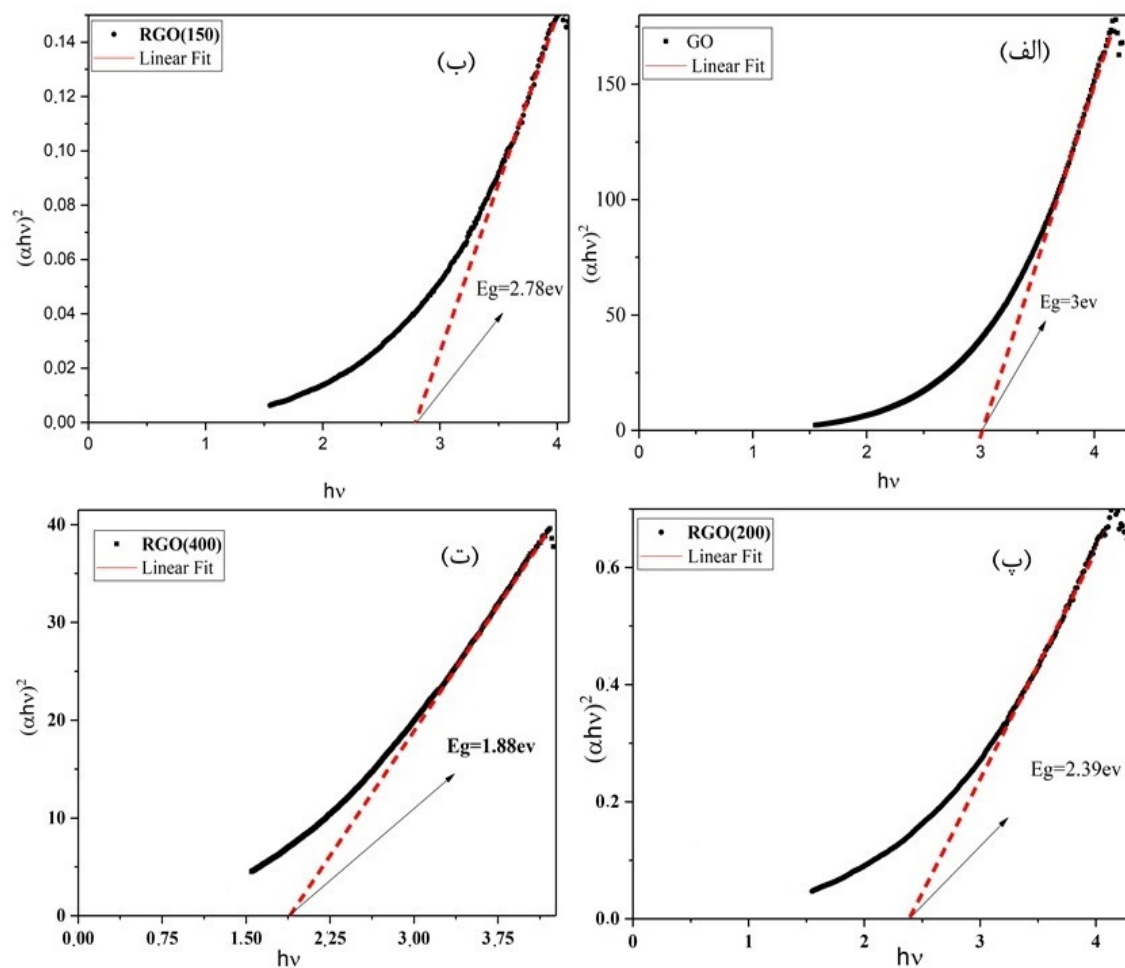
$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (۶)$$



شکل ۱ الگوهای  $XRD$  مربوط به  $GO$  و  $GO$  کاهش یافته در دماهای ۱۵۰، ۲۰۰ و  $400^\circ \text{C}$ .

جدول ۱ مقادیر پارامترهای شبکه شش‌گوشی ( $a$  و  $c$ ) و انرژی گاف نواری ( $E_g$ ) مربوط به  $GO$ ، و  $GO$  کاهش یافته.

نمونه	پارامتر شبکه (آنگستروم)	$a$	انرژی گاف (الکترون ولت)
$GO$	$c$	۲۴۷۳	۳.۰
$RGO(150)CO$		۲۴۴۳	۲.۷۸
$RGO(200)CO$		۲۳۷۱	۲.۳۸
$RGO(400)CO$		۲۳۷۷	۱.۸۸



شکل ۲ منحنی  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای نمونه‌های (الف)  $GO$  و (ب)  $GO$  کاهش یافته در دماهای (ب) ۱۵۰، (پ) ۲۰۰ و (ت)  $400^\circ C$ .

پهن (۰۰۲) در  $2\theta = 10.1^\circ$  در  $GO$  در الگوهای  $XRD$  نانوکامپوزیت‌های  $BFO-RGO(200,400)9$  باز ظاهر شده است. این موضوع نشان می‌دهد که بخشی از  $RGO$  موجود در نانوکامپوزیت دوباره با جذب اکسیژن از پروسکایت  $BiFeO_3$  و آب موجود در اتانول طی سنتز (به دلیل عدم خلوص کافی اتانول) به فاز  $GO$  بازگشته است. به هر حال در شکل ۳، قله پهن (۰۰۲) پیرامون  $22^\circ$  در الگوهای  $XRD$  نمونه‌های  $BFO-RGO(200,400)9$  به دلیل شدت بیشتر قله‌های  $BFO$  دیده نمی‌شود. همچنین، نبود قله‌ی پهن (۰۰۲) پیرامون  $22^\circ$  یا  $2\theta = 10.1^\circ$  در الگوی  $XRD$  نمونه  $BFO-RGO(150)$  می‌تواند به دلیل همگنی خوب این نمونه یا شدت بیشتر قله‌های  $BFO$  نسبت به  $RGO(150)$  باشد. اندازه متوسط بلورک‌ها در همه نمونه‌ها که به روش هالدر-واگنر به دست آمد (شکل ۴) در

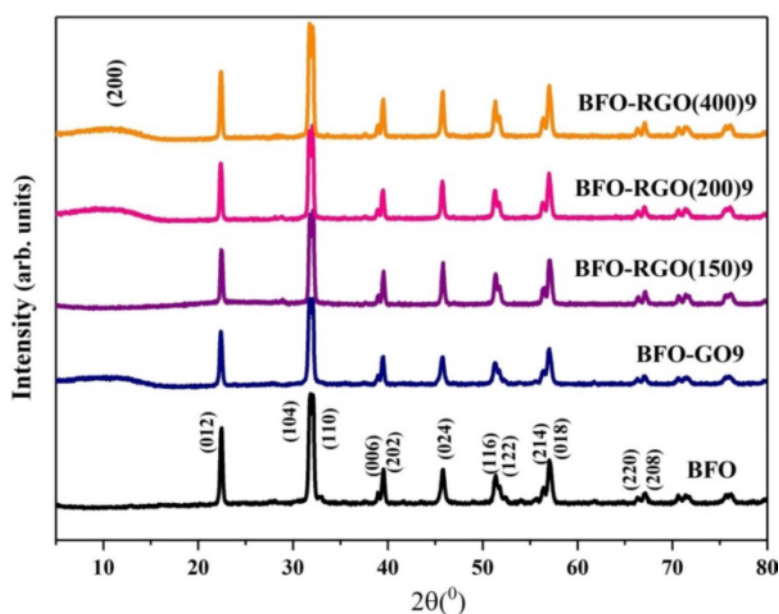
#### مشخصه‌یابی ساختاری نانوکامپوزیت‌های

##### $BFO-GO9/RGO9$

الگوی  $XRD$  نمونه‌های  $BFO$  و نانوکامپوزیت‌های  $RGO9/BFO-GO9$  در شکل ۳ نشان داده شده است. الگوی  $XRD$  نانوکامپوزیت‌های  $BFO-GO9/RGO9$  با قله‌های پراشی (۰۱۲)، (۱۰۴)/(۱۱۰)، (۲۰۲)، (۰۲۴)، (۱۲۲) و (۰۱۸)/(۰۱۴)، بسیار شبیه نانوذرات  $BiFeO_3$  است [۷، ۱]. بررسی‌های ساختاری نمونه‌ها با استفاده از نرم‌افزار  $X-pert$  بیانگر تشکیل ساختار پروسکایت لوزی‌رخ با گروه فضایی  $R3c$  است که با مقادیر ثبت شده در کارت استاندارد  $JCPDS$  با شماره ۲۰۱۶-۰۷۴-۰۱ همخوانی دارند. قله پراش  $GO$  در  $BFO-GO9$  در حدود  $2\theta = 10.1^\circ$  با داده‌های مربوط به اکسید گرافن همخوانی دارد [۲۱]. با توجه به الگوهای  $XRD$  شکل ۳، قله‌ی

شکل ۵ طیف فروسرخ نمونه‌های *BFO* و نانوکامپوزیت‌های *BFO-GO9/RGO9* را در گستره‌ی ۴۰۰ تا  $1000\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. بسامدهای ارتعاشی نوارهای جذبی در گستره‌ی ۴۰۰ تا  $800\text{ cm}^{-1}$  مربوط به اکسیدهای پایدار است. قله جذب شدید پیرامون  $541\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی ذاتی اکسیژن - فلز در جایگاه هشت‌وجهی است و قله جذبی ضعیف در عدد موج  $446\text{ cm}^{-1}$  متناظر با ساختار لوزی رخ با تقارن پایین‌تر است که به ارتعاش‌های خمشی نامتقارن آهن-اکسیژن از ویژگی‌های هشت‌وجهی گروه  $FeO_6$  در ساختار پروسکایت مربوط است [۲۴،۲۵]. بنابراین، تشکیل پیوندهای فلز-آهن ساختار پروسکایت از طیف‌سنجی *FT-IR* با نتایج به‌دست‌آمده از بررسی‌های ساختاری الگوهای *XRD* همخوانی دارد. در فرایند قرص‌سازی برای اندازه‌گیری طیف فروسرخ نمونه‌ها به دلیل تاخیر در نتیجه این قله است. همچنین قله پیرامون  $921\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند مربوط به دی‌اکسیدکربن باشد [۲۶] که در فرایند قرص‌سازی با *KBr* واکنش داده و در طیف فروسرخ نمونه‌ها به این‌صورت ظاهر می‌شود.

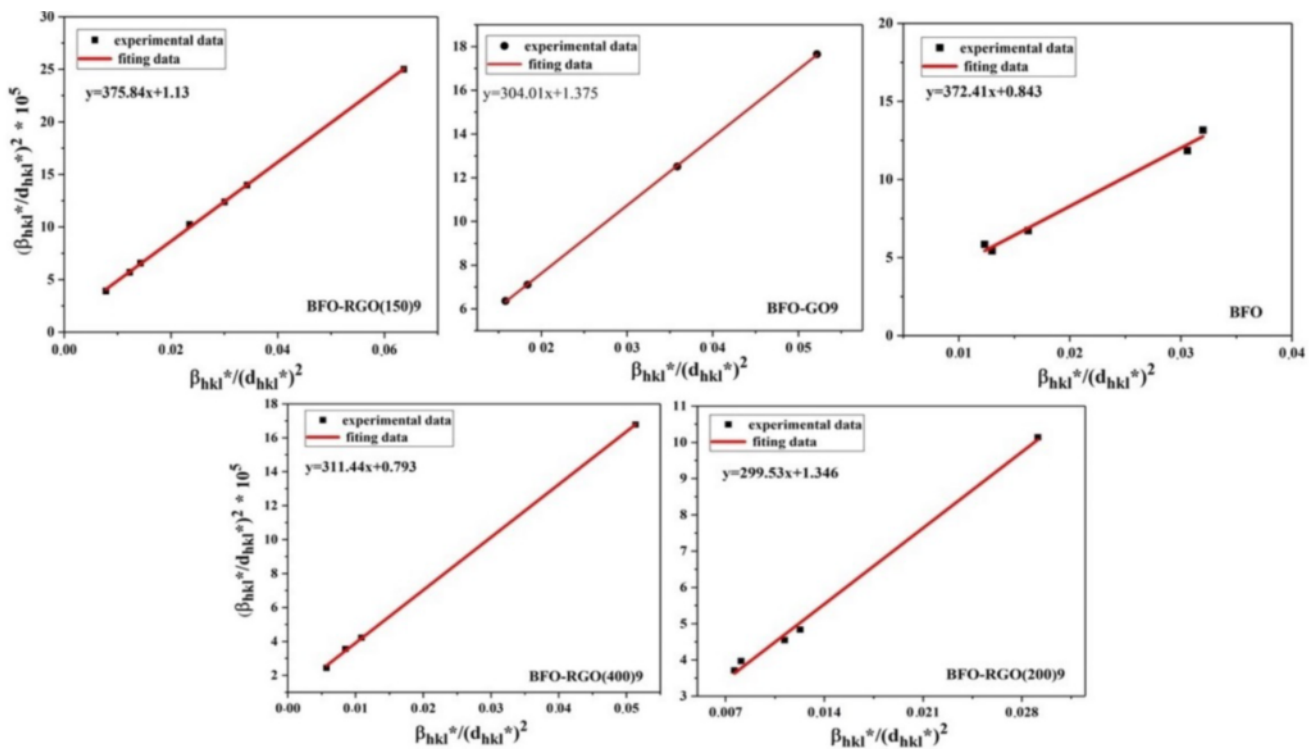
جدول ۲ آورده شده است. افزایش کمی در اندازه بلورک‌ها با دمای گرمادهی *GO* دیده می‌شود. به هر حال، گروه‌های عاملی اسیدی و ویژگی قلیایی مخلوط را در فرایند فراصوتی کاهش می‌دهد که به جداسازی نانوذرات *BFO* از لایه‌های *GO* منجر می‌شود. بنابراین، نانوبلورک‌های *BFO* کوچک‌تر برای رشد سریع بسبلور با انباشت کنار هم تبدیل به هسته‌های بزرگ‌تر می‌شوند [۲۳،۲۲]. این ممکن است دلیل افزایش اندازه بلورک-ها در نانوکامپوزیت‌های *BFO-GO9*، *BFO-RGO(200)9* و *BFO-RGO(400)9* نسبت به *BFO* باشد. به‌هرحال، اندازه بلورک‌ها در نمونه *BFO-RGO(150)9* نسبت به *BFO* تغییری نکرده است که می‌تواند ناشی از تشکیل نشدن عامل-های اسیدی در این کامپوزیت باشد. این تفاوت را همچنین می‌توان در نبود قله‌ی پهن ( $002$ ) پیرامون  $2\theta = 10.9^\circ$  در الگوی *XRD* نمونه *BFO-RGO(150)* برخلاف نانوکامپوزیت‌های *BFO-GO9*، *BFO-RGO(200)9* و *BFO-RGO(400)9* دید.



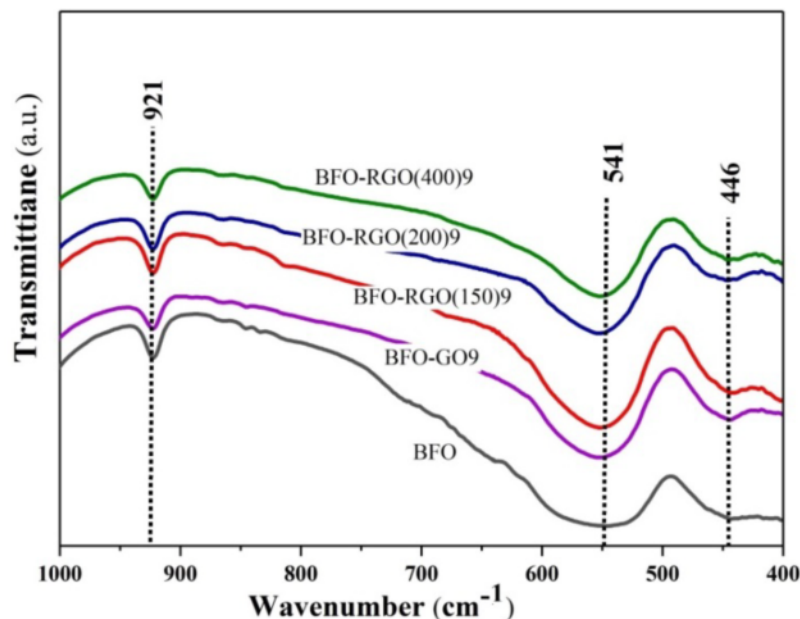
شکل ۳ الگوهای *XRD* نمونه‌های *BFO* و نانوکامپوزیت‌های *BFO-GO9/RGO9*

جدول ۲ اندازه متوسط بلورک‌ها و مقدار میکرو کرنش در نانوکامپوزیت‌های *BFO-GO9* و *BFO* به‌دست‌آمده به‌روش هالدر-واگنر

نمونه	$D_{H-W}$	$\epsilon$
<i>BFO</i>	۲۶٫۸۵	۱٫۸۳
<i>BFO-GO9</i>	۳۲٫۸۹	۲٫۳۴
<i>BFO-RGO(150)9</i>	۲۶٫۶۰	۲٫۱۲
<i>BFO-RGO(200)9</i>	۳۳٫۳۸	۲٫۳۲
<i>BFO-RGO(400)9</i>	۳۲٫۱۰	۱٫۷۸



شکل ۴ نمودارهای هالدر- واگنر برای محاسبه اندازه بلورک و میکروکرنش در نانوکامپوزیت‌ها.



شکل ۵ طیف FT-IR نانوکامپوزیت‌ها

ویژگی‌های نوری نانوکامپوزیت‌های *BFO* و *BFO-GO9/RGO9* و *BFO-RGO(200)9*، *BFO-RGO(400)9* که از نوع مستقیم هستند از برون‌یابی قسمت خطی نمودار  $(ah\nu)^2$  برحسب  $h\nu$  به‌دست‌آمدند (شکل ۶). چنان که دیده می‌شود، گاف انرژی

ویژگی‌های نوری نانوکامپوزیت‌های *BFO* و *BFO-GO9/RGO9* و *BFO-RGO(200)9*، *BFO-RGO(400)9* که از نوع مستقیم هستند از برون‌یابی قسمت خطی نمودار  $(ah\nu)^2$  برحسب  $h\nu$  به‌دست‌آمدند (شکل ۶). چنان که دیده می‌شود، گاف انرژی ناحیه مرئی-فرابنفش استفاده بررسی شد. گاف انرژی نمونه‌های- *BFO*، *BFO-GO9*، *BFO-RGO(150)9*، *BFO-RGO(200)9*، *BFO-RGO(400)9*

نمونه *BFO* برابر با  $1.94\text{ eV}$  است که با تقویت‌کننده *GO* افزایش‌یافته و به  $2.04\text{ eV}$  رسیده است. افزایش گاف نواری نانوکامپوزیت *BFO-GO9* را می‌توان به تغییر در ساختار الکترونی اولیه *BFO* ناشی از تقویت‌کننده *GO* نسبت داد. در ادامه، گاف نواری فریت بیسموت با تقویت‌کننده *RG0* کاهش‌یافته است که نمی‌تواند به علت کاهش ورقه‌های اکسید گرافن باشد، بلکه به احتمال بسیار ناشی از اکسایش *RG0* پوشیده شدن سطح فریت بیسموت با صفحات اکسید گرافن است [۲۷-۲۹]؛  $RG0(400)$  سطح *BFO* را به‌طور کامل پوشانده و به احتمال بسیار به همین دلیل گاف انرژی *BFO-RG0(400)* از دست‌رفته است و تنها گاف کوچکی را به اندازه  $0.39\text{ eV}$  نشان می‌دهد.

#### بررسی ویژگی‌های فتوکاتالیزوری *BFO* و *BFO-GO9/RG09*

همه آزمون‌های فتوکاتالیزوری مربوط به متیل اورانژ برای ۸۰ دقیقه در  $pH=2$  بهینه در حضور نور خورشید و مقدار  $0.1$  گرم نانوکاتالیزور در دمای اتاق انجام شد [۱]. برای همه این آزمایش‌ها، رنگ متیل اورانژ با غلظت ثابت  $10\text{ ppm}$  به عنوان محلول مادر به کار رفت که در هر آزمایش، مقدار  $60$  میلی‌لیتر از آن استفاده شد. به این محلول،  $0.1$  گرم کاتالیزور اضافه شد و محلول در معرض نور خورشید قرار گرفت. کارایی تخریب فتوکاتالیزوری نمونه‌ها با استفاده از رابطه (۳) محاسبه شد. غلظت متیل اورانژ در بیشترین طول‌موج  $504$  نانومتر مربوط به بیشینه جذب مشخصه برای متیل اورانژ در هر ده دقیقه با طیف سنج *UV-Vis* اندازه‌گیری شد.

منحنی‌های تخریب فتوکاتالیزوری متیل اورانژ در شکل ۷ نشان می‌دهند که ترتیب فعالیت فتوکاتالیزوری به‌صورت  $BFO > BFO-RG0(400)9 > BFO > BFO-RG0(200)9$  است. به‌هرحال، هدف از استفاده از اکسید گرافن کاهش‌یافته در این جا، افزایش سرعت ترابری الکترون پس از تولید الکترون-حفره و افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری بوده است. با توجه به نتایج گاف انرژی نمونه‌های *BFO*، *GO* و *RG0*، دیده می‌شود که هرچه اختلاف بین گاف‌های نواری *GO* و *RG0*ها با نانوذرات *BFO* کاهش یافته جذب نور در گستره مرئی و فرابنفش توسط آن‌ها کمتر شده

است. این ویژگی به کاهش جذب نور توسط نانوذرات *BFO* برمی‌گردد که در نتیجه، زوج‌های الکترون-حفره کمتری نیز طی فرآیند نوردهی تولید شده [۳۰، ۳۱] و بنابراین فعالیت فتوکاتالیزوری کاهش می‌یابد. به‌هرحال، اکسایش  $RG0(400)$  پس از سنتز نمونه‌های نانوکامپوزیت  $BFO-RG0(400)9$  منجر به پوشیده شدن سطح کاتالیزور با صفحات *RG0* شده است (اندازه بلورک‌ها در جدول ۲ را ببینید). در اینجا،  $RG0(400)9$  با گاف نواری  $1.88\text{ eV}$  روی *BFO* با گاف  $1.97\text{ eV}$  قرارگرفته و مانع از عبور نور و رسیدن آن به فتوکاتالیزور شده است که از این رو، عملکرد فتوکاتالیزوری  $BFO-RG0(400)9$  بسیار کاهش‌یافته است. به‌هرحال، اتصال بین *BFO* و  $GO9/RG09$  یک ساختار نیم‌رسانای موضعی را با رسانندگی الکتریکی برجسته ایجاد می‌کند (شکل ۸). به‌سبب رسانندگی الکتریکی خوب *GO9* در مقایسه با نمونه‌های *RG09*، الکترون‌های نوار رسانش *BFO* که از تابش فوتون تولید شده‌اند آسان‌تر به *GO9* منتقل می‌شوند. این امر منجر به کاهش فرآیند بازترکیب الکترون و حفره تولیدشده در نانوکامپوزیت‌های *BFO-GO9* در مقایسه با نمونه‌های *BFO-RG09* شده و سرانجام فعالیت فتوکاتالیزوری را افزایش می‌دهد.

عملکرد و پایداری فتوکاتالیزور *BFO/GO9* طی دو چرخه نیز بررسی گردید و دیده شد که بازده تخریب پس از دو چرخه استفاده فقط به اندازه دو درصد کاهش یافته است.

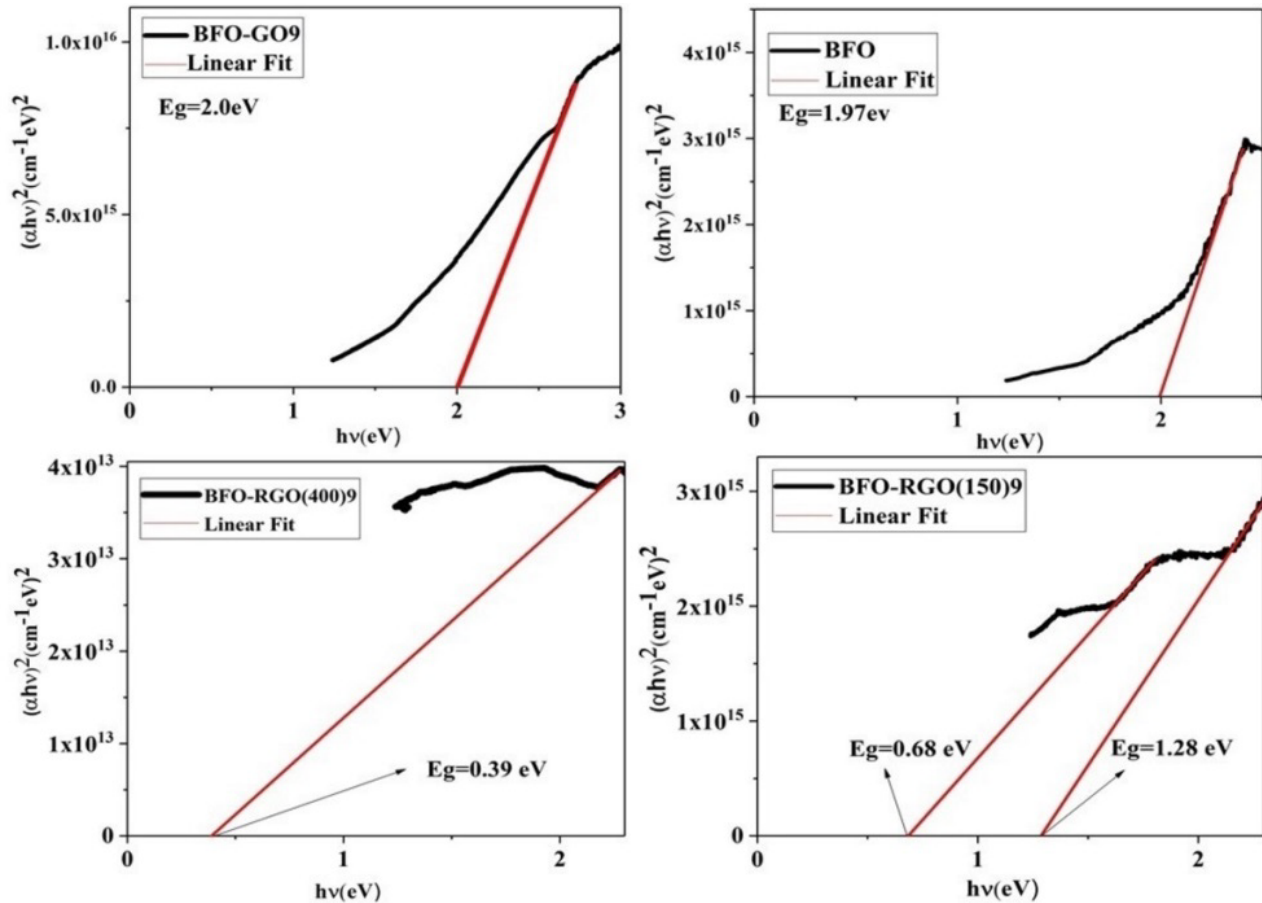
#### برداشت

در این پژوهش، مقایسه جامعی بین  $BiFeO_3$  و نانوکامپوزیت‌های  $BiFeO_3/RG0$  از نظر توانایی فتوکاتالیزوری آن‌ها در تخریب محلول آبی متیل اورانژ زیر تابش نور مرئی انجام شد. عملکرد فتوکاتالیزوری بسیار خوب نانوکامپوزیت‌های *RG0/BFO* تهیه شده به‌طور عمده به بهبود جذب نور و افزایش جایگاه‌های فعال کاتالیزوری نسبت داده می‌شود. این به‌نوبه‌ی خود بر اساس اتصال شیمیایی *BFO* و *RG0* که منجر به انتقال سریع بار از طریق لایه‌های سطحی، ممانعت از بازترکیب جفت الکترون-حفره تولید شده و اطمینان از در دسترس بودن حامل‌های بار برای کمک به فعالیت کاتالیزوری می‌شوند

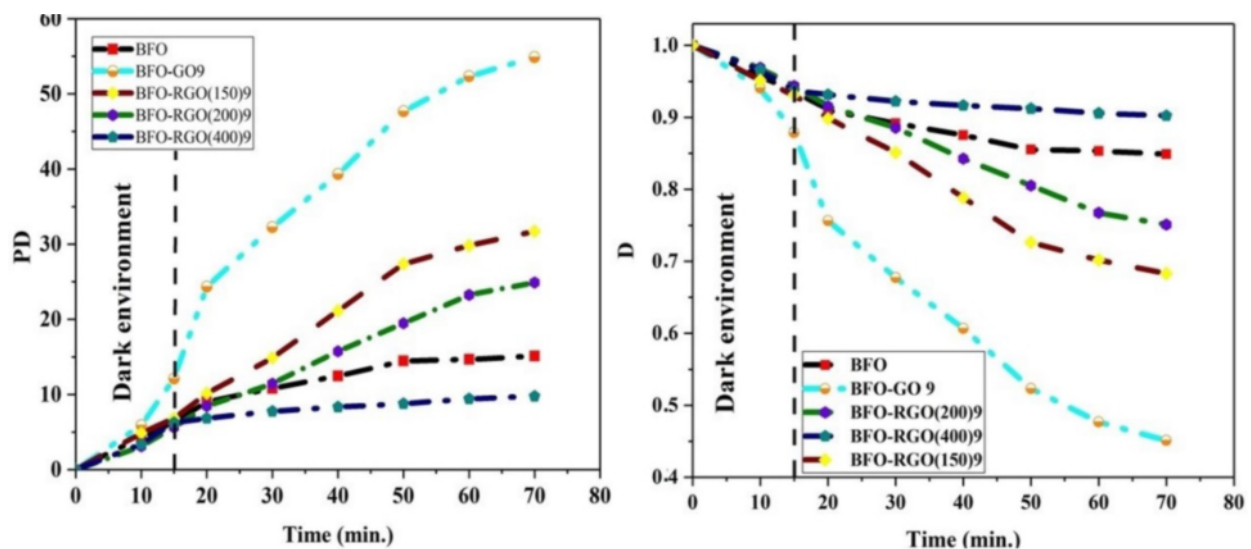


حفاظت از محیط زیست فراهم آورد.

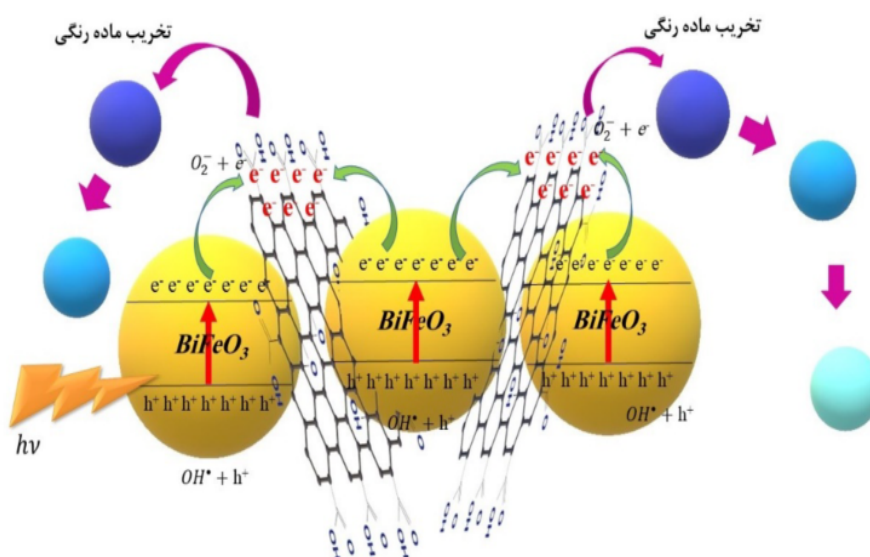
توضیح داده شد. نتایج این پژوهش می‌تواند بینش بهتری در زمینه طراحی فتوکاتالیزورهای پیشرفته برای تصفیه فاضلاب و



شکل ۶ منحنی‌های تاوک برای محاسبه گاف انرژی نانوکامپوزیت‌ها.



شکل ۷ منحنی تخریب و درصد تخریب  $MO$  توسط نانوکامپوزیت‌ها.



شکل ۸ طرح‌واره‌ای از اتصال بین  $GO$  و  $BFO$  و تشکیل یک ساختار نیم‌رسانای موضعی.

## مراجع

- [6] Cheong S.W., Mostovoy M., "Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity", *Nature materials* 6 (2007) 13.
- [7] Naeimi A.S., Dehghan E., Sanavi Khoshnoud D., Gholizadeh A., "Enhancement of ferromagnetism in Ba and Er co-doped  $BiFeO_3$  nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 393 (2015) 502–507.
- [8] Rezayi M., Sanavi Khoshnoud D., Dehghan E., "Study of structural and magnetic properties Bismuth ferrite nano particles with dual substitution of La and Ba", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 24 (2019) 563–572.
- [9] Gholizadeh A., Malekzadeh A., Pourarian F., "Rapid and efficient synthesis of reduced graphene oxide nano-sheets using CO ambient atmosphere as a reducing agent", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29 (2018) 19402–19412.
- [10] Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Aleman L.B., Lu W., Tour J. M., "Improved synthesis of graphene oxide", *ACS nano* 4 (2010) 4806–4814.
- [11] Motevalizade L., Sepahvand F., "Study effect of annealing temperature on microstrains of tin oxide nano particles prepared by sol-gel method", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 24 (2019) 493–502.
- [1] Esmaili L., Gholizadeh A., "The effect of temperature and amount of Bismuth (III) nitrate on structural, magnetic and photocatalytic properties of bismuth ferrite", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 26 (2019) 1013–1026.
- [2] Soleimani F., Salehi M., Gholizadeh A., "Comparison of visible light photocatalytic degradation of different pollutants by  $(Zn, Mg)_x Cu_{1-x} Bi_2 O_4$  nanoparticles", *Ceramics International* 45 (2019) 8926–8939.
- [3] Gholizadeh A., Abharya A., "Structural, optical and magnetic feature of core-shell nanostructured  $Fe_3 O_4 @ GO$  in photocatalytic activity", *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Articles in Press, Accepted Manuscript Available Online from 12 February 2019.
- [4] Li Y., Zhao J., Zhang G., Zhang L., Ding S., Shang E., Xia X., "Visible-light-driven photocatalytic disinfection mechanism of  $Pb-BiFeO_3/rGO$  photocatalyst", *Water Research* 161 (2019) 251–261.
- [5] Vopson M.M., "Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 40 (2015) 223–250.

- oxide/metal nanocomposites”, *Journal of Applied Physics* 113 (2013) 17B525.
- [21] Dai J. F., Xian T., Di L.J., Yang H., “Preparation of BiFeO<sub>3</sub>-graphene nanocomposites and their enhanced photocatalytic activities”, *Journal of Nanomaterials* 6 (2013) 1-5.
- [22] Si Y., Xia Y., Shang S., Xiong X., Zeng X., Zhou J., Li Y., “Enhanced visible light driven photocatalytic behavior of BiFeO<sub>3</sub>/reduced graphene oxide composites”, *Nanomaterials* 8 (2018) 526-542.
- [23] Li P., Chen Q., Lin Y.Y., Chang G., He Y.B., “Effects of crystallite structure and interface band alignment on the photocatalytic property of bismuth ferrite/(N-doped) graphene composites”, *Journal of Alloys and Compounds* 672 (2016) 497-504.
- [24] Gholizadeh A., “The effects of A/B-site substitution on structural, redox and catalytic properties of lanthanum ferrite nanoparticles”, *Journal of Materials Research and Technology* 8 (2019) 457-466.
- [25] Gholizadeh A., “La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>3</sub> nanoperovskites as CO oxidation catalysts: Structural and catalytic properties”, *Journal of the American Ceramic Society* 100 (2017) 859-866.
- [26] Duan Q., Kong F., Han X., Jiang Y., Liu T., Chang Y., Zhou L., Qin G., Zhang X., “Synthesis and characterization of morphology-controllable BiFeO<sub>3</sub> particles with efficient photocatalytic activity”, *Materials Research Bulletin* 112 (2019) 104-108.
- [27] Shang E., Li Y., Niu J., Li S., Zhang G., Wang X., “Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid over Pb-BiFeO<sub>3</sub>/rGO catalyst: Kinetics and mechanism”, *Chemosphere* 211 (2018) 34-43.
- [28] Emamdost A., Fargami Shayeste S., Marandi M., “Synthesis and investigation of optical and structural properties of nano particles core/shell ZnS/CdS”, *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 21 (2019) 657-664.
- [29] Reddy C.V., Shim J., Cho M., “Synthesis, structural, optical and photocatalytic properties of CdS/ZnS core/shell nanoparticles”, *Journal of*
- [12] Gholizadeh A., Jafari E., “Effects of sintering atmosphere and temperature on structural and magnetic properties of Ni-Cu-Zn ferrite nanoparticles: Magnetic enhancement by a reducing atmosphere”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 422 328-36 (2017).
- [13] Mahmoudi S., Gholizadeh A., “Effect of non-magnetic ions substitution on the structure and magnetic properties of Y<sub>3-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>5-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>12</sub> nanoparticles”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 456 (2018) 46-55.
- [14] Gholizadeh A., Malekzadeh A., Ghiasi M., “Structural and magnetic features of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> nano-catalysts for ethane combustion and CO oxidation”, *Ceramics International* 42 (2016) 5707-17.
- [15] Gholizadeh A., “A comparative study of physical properties in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by coprecipitation and citrate methods”, *Journal of the American Ceramic Society* 100 (2017) 3577-3588.
- [16] Khedri H., Gholizadeh A., Malekzadeh A., “Effect of annealing temperature on structural, optical and catalytic properties of Cu-Zn ferrite nanoparticles”, *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 24 (2016) 297-308.
- [17] Gholizadeh A., Tajabor N., “Influence of N<sub>2</sub>- and Ar-ambient annealing on the physical properties of SnO<sub>2</sub>:Co transparent conducting films”, *Materials Science in Semiconductor Processing* 13 (2010) 162.
- [18] Pawar R.C., Lee C.S., “Sensitization of CdS nanoparticles onto reduced graphene oxide (RGO) fabricated by chemical bath deposition method for effective removal of Cr (VI)”, *Materials Chemistry and Physics* 141 (2013) 686-693 .
- [19] Wang Y., Liu J., Liu L., Sun D.D., “High-quality reduced graphene oxide/nanocrystalline platinum hybrid materials prepared by simultaneous co-reduction of graphene oxide and chloroplatinic acid”, *Nanoscale Research Letters* 6 (2011) 241-249 .
- [20] Sahoo P.K., Panigrahy B., Li D., Bahadur D., “Magnetic behavior of reduced graphene

[31] Soltani T., Lee B.-K., “*Sono-synthesis of nanocrystallized BiFeO<sub>3</sub>/reduced graphene oxide composites for visible photocatalytic degradation improvement of bisphenol A*”, Chemical Engineering Journal 306 (2016) 204–213.

Physics and Chemistry of Solids 103 (2017) 209-217.

[30] Zou C., Liu S., Shen Z., Zhang Y., Jiang N., Ji W., “*Efficient removal of ammonia with a novel graphene-supported BiFeO<sub>3</sub> as a reusable photocatalyst under visible light*”, Chinese Journal of Catalysis 38 (2017) 20-28.