

ساخت و بررسی ویژگی‌های ساختاری، نوری و فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های 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 BiFeO_3 / اکسید گرافن کاهش‌یافته (BFO / RGO) با ورود RGO در ساختار نانوذرات BFO به روش فراصوتی کوتاه مدت تهیه شدند. بررسی الگوهای پراش پرتو X و طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه نشان می‌دهد که کامپوزیت BFO / RGO با موفقیت سنتز شده است. جذب پرتوهای $UV\text{-}Vis$ نشان می‌دهد که ورود RGO می‌تواند به‌طور موثری بازترکیب جفت‌های الکترون و حفره تولید شده در BFO را کاهش دهد و همچنین کامپوزیت‌های BFO / RGO دارای گاف انرژی کمتری نسبت به مقدار 1.97 الکترون‌ولت برای BFO هستند. نانوکامپوزیت‌های BFO / RG عملکرد فتوکاتالیزوری با ثباتی دارند و توانایی فتوکاتالیزوری در تابش نور مرئی برای تخریب محلول آبی متیل اورانژ بسیار بالاتری از BFO اولیه نشان می‌دهند. سرانجام، سازوکار احتمالی برای عملکرد فتوکاتالیزوری بهتر نانوکامپوزیت BFO / RGO بررسی شده است.

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

مقدمه

مشکل عمده صنایع تولید رنگ‌های صنعتی سمی است که با گذر زمان محیط زیست 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

در یک‌فاز دارا هستند. باین‌حال، 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 BiFeO_3 (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°C و ویژگی‌های فروالکترونیک را با دمای کوری (T_C) بالا حدود 830°C است [۷، ۸].

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

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۰۸۱۶۷۸۱، نمابر: ۰۲۳۳۵۲۲۰۰۹۰، پست الکترونیکی: gholizadeh@du.ac.ir

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 ۰/۱۴۲ 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 ویژگی‌های 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 ۱۵۰، ۲۰۰ و 400°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°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 استفاده شده است. این کار می‌تواند بینش بهتری در زمینه طراحی فتوکاتالیزور پیشرفته برای تصفیه فاضلاب و حفاظت از محیط زیست ارائه دهد. با وجود چند پژوهش انجام شده پیرامون فعالیت فتوکاتالیزوری کامپوزیت *BFO / RGO*، اما این کار دارای نوآوری‌های است؛ کامپوزیت‌های *BFO / RGO* در برخی مقالات به صورت تک-

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 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 $9H_2O$ ، $0.775\text{ گرم نیترات آهن (III)}$ نه‌آبه $Fe(NO_3)_3$ ، اسیدسیتریک و اسید نیتریک به روش سیترات نیترات تهیه شدند [۱، ۱۴-۱۲]. 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°C خشک شد. پس‌از آن، فراورده برای کلسینه شدن در کوره 120°C برای ۲ گرمادهی شد و برای پخت نهایی به مدت ۳ ساعت در کوره در دمای 650°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°C افزایش یافت. سپس، محلول به مدت ۱۲ ساعت توسط همزن مغناطیسی هم زده‌شده و دمای آن در 50°C ثابت

بلورک و میکرو کرنش شبکه از رابطه زیر به دست می‌آید [۱۵]:

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

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

که در آن، $\beta_{hkl}^* = \beta_{hkl} \cos \theta / \lambda$ و $d^* = \sin \theta / \lambda$ هستند. در این روش، نمودار $\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d^*}\right)^2$

(محور Y) برحسب $\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d^*}\right)^2$ (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 $1000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ از قرص‌های تهیه شده از افزودن مقدار کافی از نمونه به KBr و اعمال فشار ۱۰ 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 $(ahv)^2$ برحسب $h\nu$ استفاده می‌شود که $h\nu -$ انرژی فوتون برحسب الکترون‌ولت و α 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 [۱۸]:

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

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

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

بحث و بررسی

نتایج ساختاری روی نمونه‌های GO/GO

در الگوهای XRD نمونه‌های GO و $RG0$ (شکل ۱)، یک قله پراشی پهن شدید (002) و یک قله پهن ضعیف (100) دیده

نگه‌داشته شد. سپس محلول به دست آمده تا دمای اتاق سرد شده و ۴۰۰ میلی‌لیتر یخ (تهیه‌شده با آب یون‌زدایی شده) و ۳ 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 ۲۰۰ میلی‌لیتر آب و اسید هیدروکلردریک و اتانول شست‌وشو داده شد و سپس برای ۱۰ دقیقه با آهنگ ۴۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد. ژل به دست آمده با ۲۰۰ میلی‌لیتر دی‌متیل اتر لخته شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق زیر خلأ خشک شد.

تهیه اکسید گرافن کاهش‌یافته

اکسید گرافن به منظور کاهش گاف نواری، برای ۴ ساعت در دماهای مختلف ۱۵۰، ۲۰۰ و ۴۰۰°C در معرض شارش گاز CO قرار داده شد [۹].

تهیه نانوکامپوزیت‌های $BFO-GO/GO$

به منظور تولید نانوکامپوزیت‌های $BFO-GO/GO$ مقادیر BFO و ۹ درصد وزنی از GO ، $RG0(150)$ ، $RG0(200)$ و $RG0(400)$ در ۵ میلی‌لیتر اتانول بر همزن مغناطیسی به‌طور جداگانه حل شده و سپس برای مدت ۲۰ دقیقه، در معرض امواج فراصوتی قرار داده شدند. پس از مخلوط کردن محلول‌های BFO و محلول‌های $RG0/GO$ مخلوط‌های به دست آمده برای ۳۰ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شده و در پایان به مدت ۳ ساعت در گرمکن در دمای ۹۰°C خشک شدند.

مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت‌های $BFO-GO/GO$

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 طول‌موج $1.5406 \text{ \AA}$ در گستره زاویه‌ای $2\theta = 5 - 40^\circ$ با اندازه گام 0.04° و زمان روبش گام ۱۵ 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 (ε) بر اساس پهنای قله‌های XRD در نیم ارتفاع بیشینه، β_{hkl} ، با استفاده از روش هالدر-واگنر ($H-W$) محاسبه شد. این روش تقریب زیر را ارائه می‌دهد [۱۵، ۱۶]:

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

که در آن β_L و β_G و به ترتیب پهن‌شدگی وابسته به توزیع-های لورنتسی و گاوسی هستند. در روش هالدر-واگنر، اندازه

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (7)$$

که λ طول موج تابش $Cu-K\alpha$ دستگاه پراش پرتوی X و برابر با $1.5404 \text{ \AA}$ است. مقادیر به‌دست‌آمده 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 [۲۰-۱۸].

نتایج نوری صفحات GO/RGO

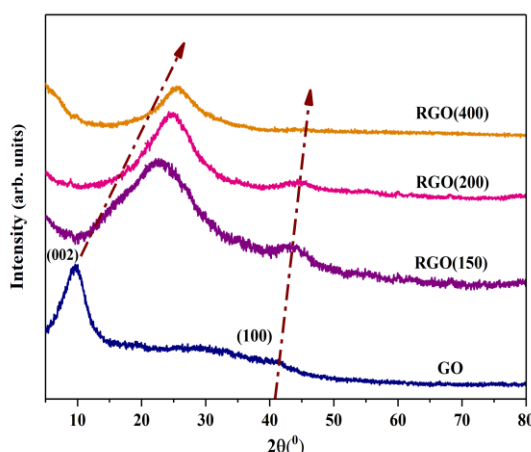
شکل ۲ نمودار مربوط به محاسبه‌ی گاف انرژی (E_g) نمونه‌های GO/RGO با استفاده از قانون تاک را نشان می‌دهد. چنان که در شکل ۲ و جدول ۱ دیده می‌شود، اکسید گرافن دارای گاف انرژی با پهنای 3.0 eV است. برای کنترل انرژی گاف نواری در اکسید گرافن، عملیات کاهش اکسید گرافن با گاز مونواکسید کربن و در شرایط مختلف مورد 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].

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 $2\theta = 42.42^\circ$ آشکار شده است. به دلیل کاهش ورقه-های GO ، مکان قله‌های پراشی (002) و (100) در نمونه‌های RGO به سمت زوایای بزرگتر جابه‌جا شده‌اند، به‌طوری‌که قله-ها 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 لایه-های اکسید گرافن است. جابه‌جایی قله‌ها با کاهش حجم یاخنه یک ساختار شش‌گوشی همراه است. افزون بر تغییر مکان قله‌ها با افزایش دمای گرمادهی، قله‌ها پهن‌تر نیز می‌شوند. به‌طور کلی، رابطه فاصله بین صفحه‌ای با شاخص‌های میلر (hkl) برای ساختار شش‌گوشی و شرایط براگ به صورت زیر است.

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{1}{a^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

بر این اساس برای همه نمونه‌ها، پارامتر شبکه a از مکان زاویه-ای (θ) قله پراشی (100) و پارامتر شبکه c از مکان زاویه‌ای قله (002) به‌صورت زیر محاسبه شد:

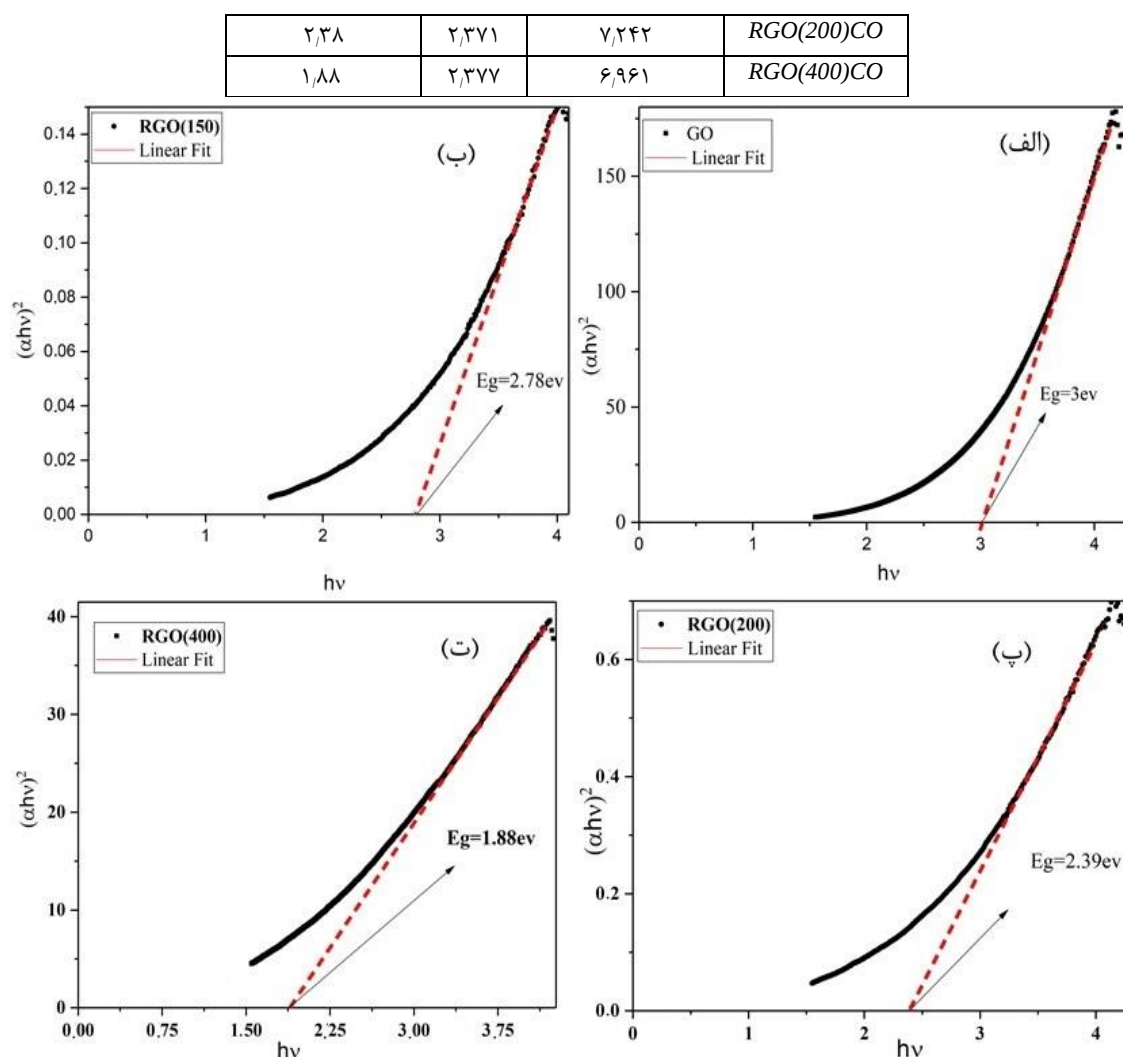
$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta} \quad (6)$$



شکل ۱ الگوهای XRD مربوط به GO و GO کاهش‌یافته در دماهای 150°C و 200°C و 400°C .

جدول ۱ مقادیر پارامترهای شبکه شش‌گوشی (a و c) و انرژی گاف نواری (E_g) مربوط به GO و GO کاهش‌یافته.

نمونه	پارامتر شبکه (آنگستروم)	a	انرژی گاف (الکترون ولت)
GO	c	۲۴۷۳	۳.۰
$RGO(150)CO$	c	۲۴۴۳	۲.۷۸



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) ۴۰۰ °C

GO در حدود $2\theta = 10.1^\circ$ با داده‌های مربوط به اکسید گرافن همخوانی دارد [۲۱]. با توجه به الگوهای *XRD* شکل ۳، قله‌ی 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. به‌هرحال در شکل ۳، قله پهن (۰۰۲) پیرامون 22° در الگوهای *XRD* نمونه‌های *BFO-RGO(200,400)9* به دلیل شدت بیشتر قله‌های *BFO* دیده نمی‌شود. همچنین، نبود قله‌ی پهن (۰۰۲) پیرامون 22°

مشخصه‌یابی ساختاری نانوکامپوزیت‌های

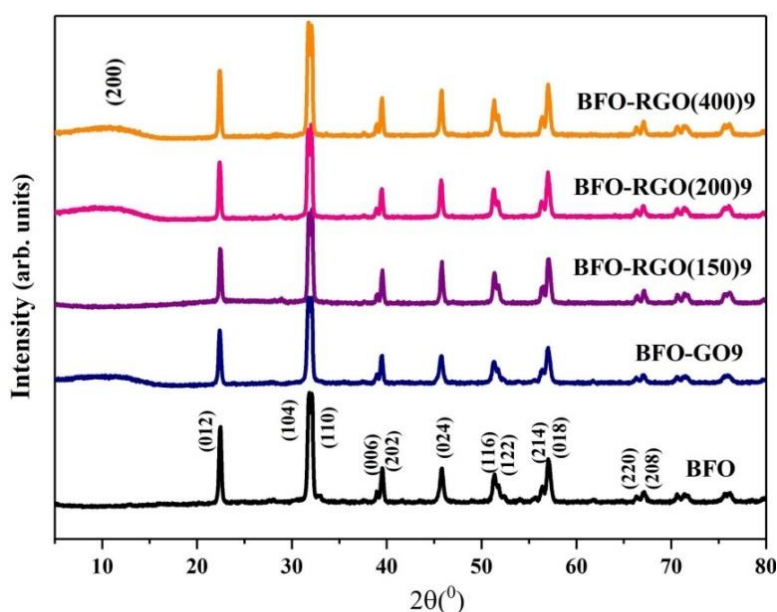
BFO-GO9 / RGO9

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)/(۲۱۴)، بسیار شبیه نانوذرات $BiFeO_3$ است [۱، ۷]. بررسی‌های ساختاری نمونه‌ها با استفاده از نرم‌افزار *X-pert* بیانگر تشکیل ساختار پروسکایت لوزی‌رخ با گروه فضایی $R\bar{3}c$ است که با مقادیر ثبت شده در کارت استاندارد *JCPDS* با شماره ۰۱-۰۷۴-۲۰۱۶ همخوانی دارند. قله پراش *GO* در *BFO-*

نانوکامپوزیت‌های $BFO-GO9$ ، $BFO-RGO(200)9$ و $BFO-RGO(400)9$ دید.

شکل ۵ طیف فروسرخ نمونه‌های BFO و نانوکامپوزیت‌های $BFO-GO9 / RGO9$ را در گستره‌ی 400 تا 1000 cm^{-1} نشان می‌دهد. بسامدهای ارتعاشی نوارهای جذبی در گستره-ی 400 تا 800 cm^{-1} مربوط به اکسیدهای پایدار است. قله جذب شدید پیرامون 541 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی ذاتی اکسیژن - فلز در جایگاه هشت‌وجهی است و قله جذبی ضعیف در عدد موج 446 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 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.

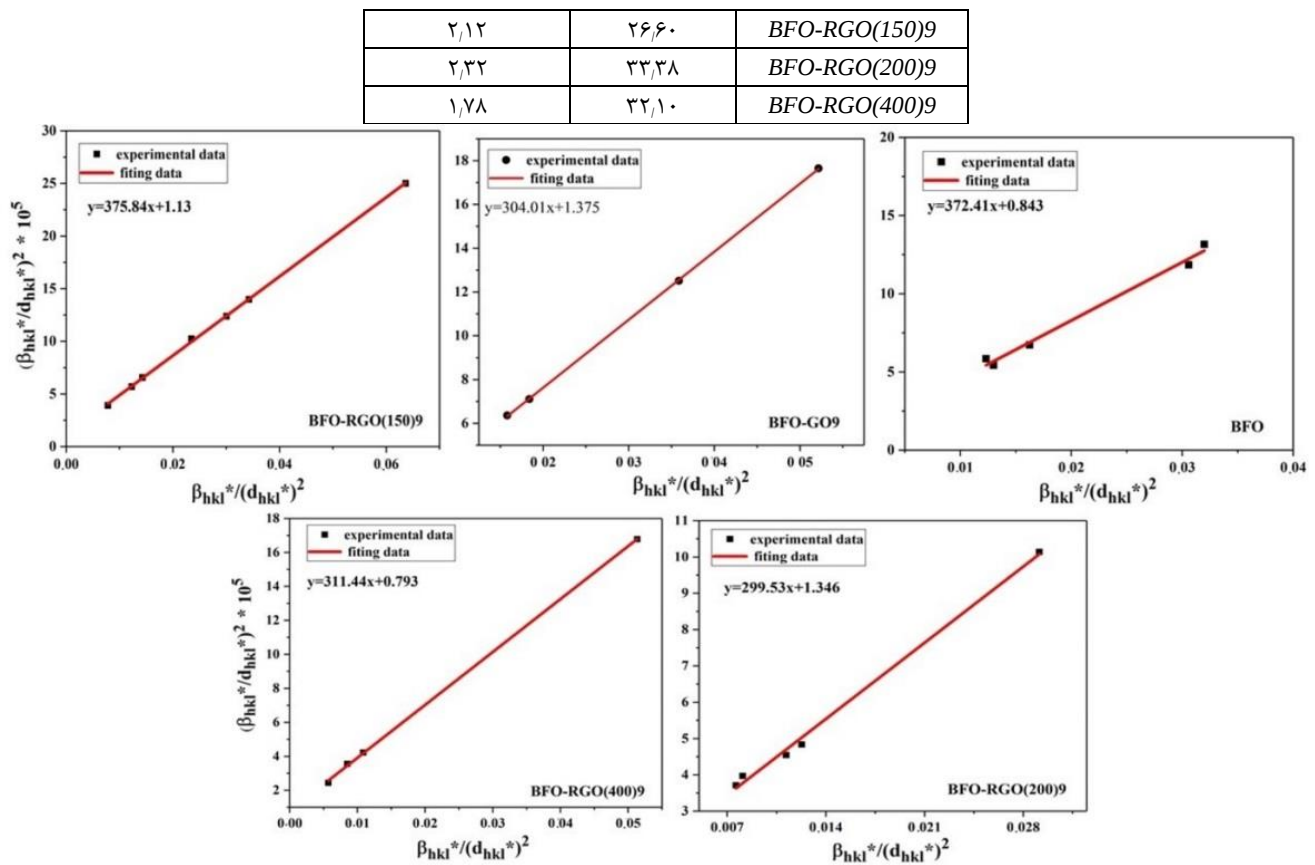
یا $2\theta = 10.1^\circ$ در الگوی XRD نمونه $BFO-RGO(150)$ می‌تواند به دلیل همگنی خوب این نمونه یا شدت بیشتر قله‌های BFO نسبت به $RGO(150)$ باشد. اندازه متوسط بلورک‌ها در همه نمونه‌ها که به‌روش هالدر-واگنر به‌دست‌آمد (شکل ۴) در جدول ۲ آورده شده است. افزایش کمی در اندازه بلورک‌ها با دمای گرمادهی GO دیده می‌شود. به هر حال، گروه‌های عاملی اسیدی ویژگی‌های 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 [۲۲،۲۳]. این ممکن است دلیل افزایش اندازه بلورک‌ها در نانوکامپوزیت‌های $BFO-GO9$ ، $BFO-RGO(200)9$ و $BFO-RGO(400)9$ نسبت به BFO باشد. به هر حال، 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



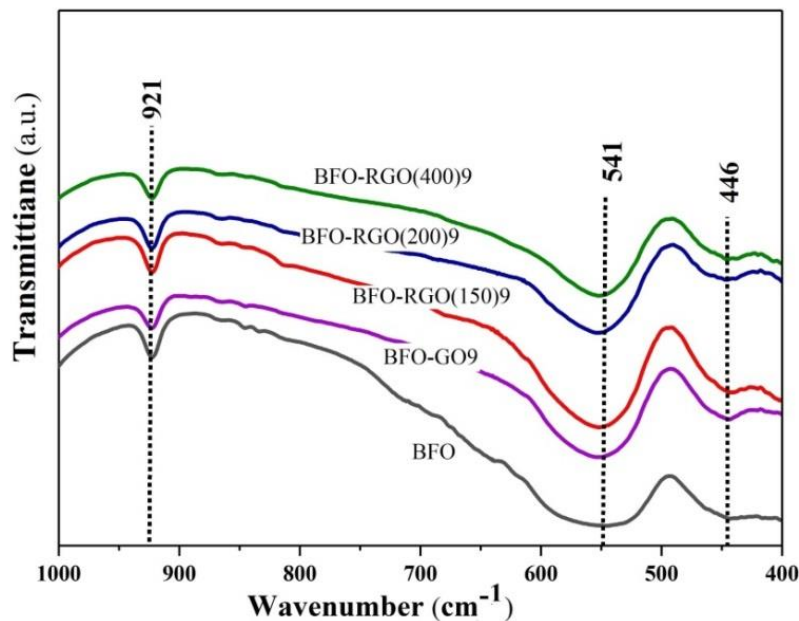
شکل ۳ الگوهای XRD نمونه‌های BFO و نانوکامپوزیت‌های $BFO-GO9 / RGO9$

جدول ۲ اندازه متوسط بلورک‌ها و مقدار میکرو کرنش در نانوکامپوزیت‌های $BFO-RGO9$ و BFO به‌دست‌آمده به‌روش هالدر-واگنر

نمونه	D_{H-W}	ϵ
BFO	۲۶٫۸۵	۱٫۸۳
$BFO-GO9$	۳۲٫۸۹	۲٫۳۴



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



شکل ۵ طیف FT-IR نانوکامپوزیت‌ها

ویژگی‌های نوری نانوکامپوزیت‌های BFO و BFO-GO9/RGO9

ویژگی‌های نوری نانوکامپوزیت‌ها بر پایه طیف جذبی آنها در ناحیه مرئی-فرابنفش استفاده بررسی شد. گاف انرژی نمونه‌های BFO ، $BFO-GO9$ ، $BFO-RGO(150)9$ ، $BFO-RGO(200)9$ ، $BFO-RGO(400)9$ که از نوع مستقیم هستند از برون‌یابی قسمت خطی نمودار $(ahv)^2$ برحسب $h\nu$ به‌دست‌آمدند (شکل ۶). چنان که دیده می‌شود، گاف انرژی نمونه BFO برابر با 1.94 eV است که با تقویت‌کننده GO افزایش‌یافته و به 2.04 eV رسیده است. افزایش گاف نوری نانوکامپوزیت $BFO-GO9$ را می‌توان به تغییر در ساختار الکترونی اولیه BFO ناشی از تقویت‌کننده GO نسبت داد. در ادامه، گاف نوری فریت بیسموت با تقویت‌کننده RGO کاهش‌یافته است که نمی‌تواند به علت کاهش ورقه‌های اکسید گرافن باشد، بلکه به احتمال بسیار ناشی از اکسایش RGO و پوشیده شدن سطح فریت بیسموت با صفحات اکسید گرافن است [۲۷-۲۹]؛ $RGO(400)$ سطح BFO را به‌طور کامل پوشانده و به احتمال بسیار به همین دلیل گاف انرژی $BFO-RGO(400)9$ از دست‌رفته است و تنها گاف کوچکی را به اندازه 0.39 eV نشان می‌دهد.

بررسی ویژگی‌های فتوکاتالیزوری BFO و $BFO-GO9/RGO9$

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 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 $BFO-RGO(400)9 > BFO > BFO-RGO(200)9 > BFO-RGO(150)9 > BFO-GO9$ 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 RGO ، دیده می‌شود که هرچه اختلاف بین گاف‌های نوری GO و RGO 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 $RGO(400)$ پس از سنتز نمونه‌های نانوکامپوزیت $BFO-RGO(400)9$ منجر به پوشیده شدن سطح کاتالیزور با صفحات RGO شده است (اندازه بلورک‌ها در جدول ۲ را ببینید). در اینجا، $RGO(400)9$ با گاف نوری 1.88 eV روی BFO با گاف 1.97 eV قرارگرفته و مانع از عبور نور و رسیدن آن به فتوکاتالیزور شده است که از این رو، عملکرد فتوکاتالیزوری $BFO-RGO(400)9$ بسیار کاهش‌یافته است. به‌هرحال، اتصال بین BFO و $GO9/RGO9$ یک ساختار نیم‌رسانای موضعی را با رسانندگی الکتریکی برجسته ایجاد می‌کند (شکل ۸). به‌سبب رسانندگی الکتریکی خوب $GO9$ در مقایسه با نمونه‌های $RGO9$ ، 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 $BFO-RGO9$ شده و سرانجام فعالیت فتوکاتالیزوری را افزایش می‌دهد.

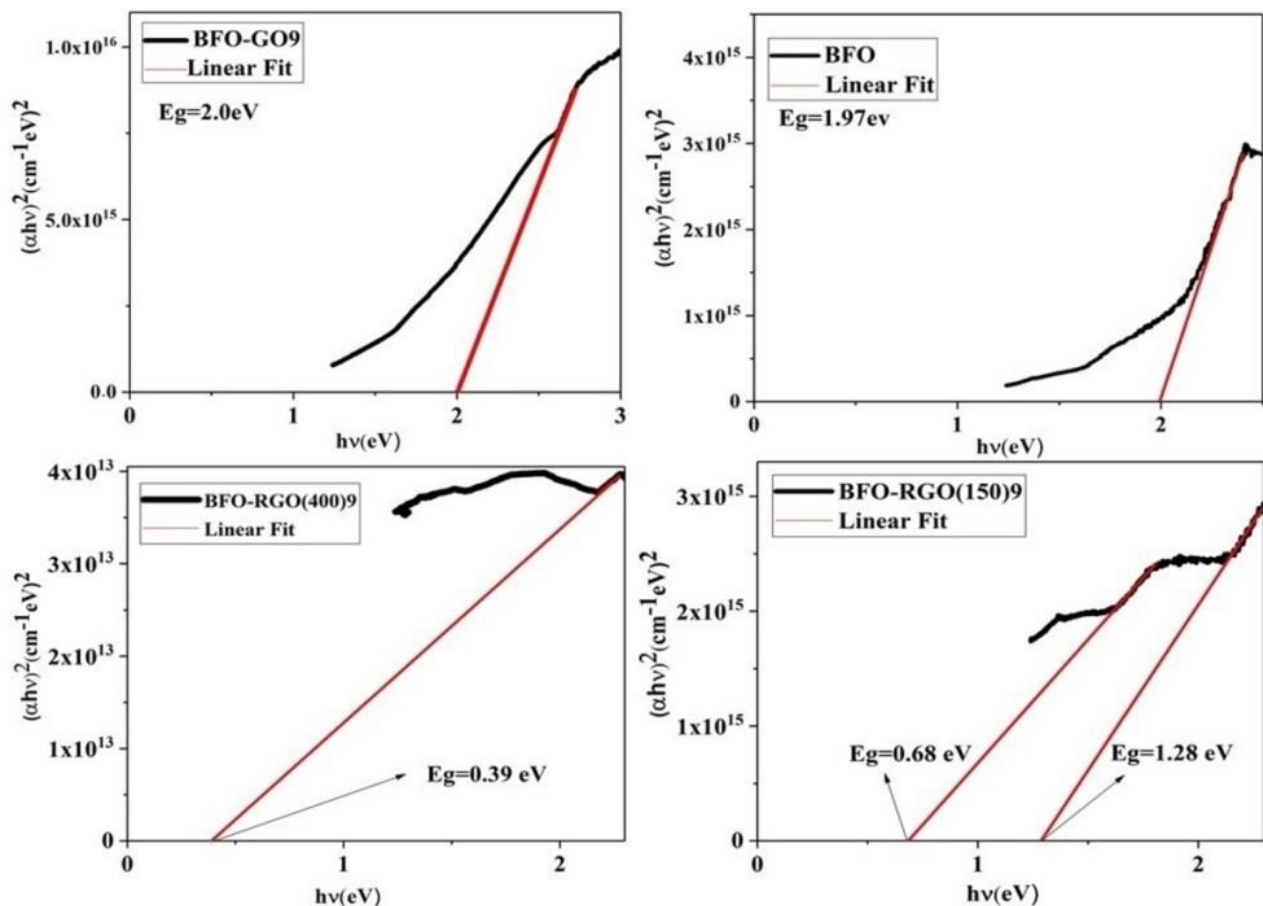
عملکرد و پایداری فتوکاتالیزور $BFO/GO9$ طی دو چرخه نیز بررسی گردید و دیده شد که بازده تخریب پس از دو چرخه استفاده فقط به اندازه دو درصد کاهش یافته است.

برداشت

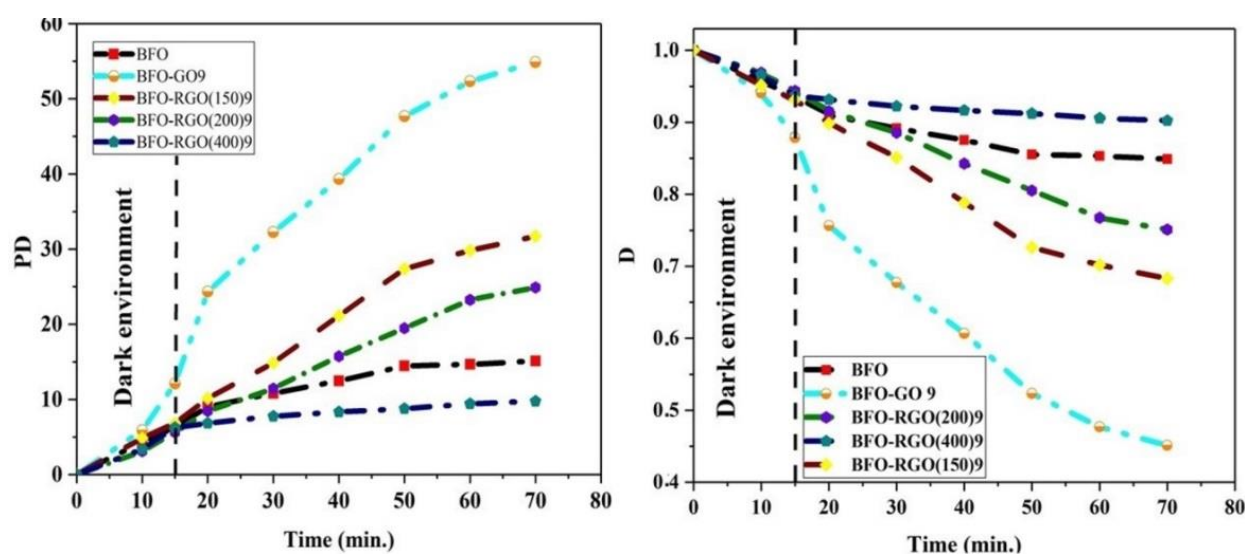
در این پژوهش، مقایسه جامعی بین $BiFeO_3$ و نانوکامپوزیت-های $BiFeO_3/RGO$ از نظر توانایی فتوکاتالیزوری آن‌ها در تخریب محلول آبی متیل اورانژ زیر تابش نور مرئی انجام شد. عملکرد فتوکاتالیزوری بسیار خوب نانوکامپوزیت‌های RGO

حامل های بار برای کمک به فعالیت کاتالیزوری می‌شوند توضیح داده شد. نتایج این پژوهش می‌تواند بینش بهتری در زمینه طراحی فتوکاتالیزورهای پیشرفته برای تصفیه فاضلاب و حفاظت از محیط زیست فراهم آورد.

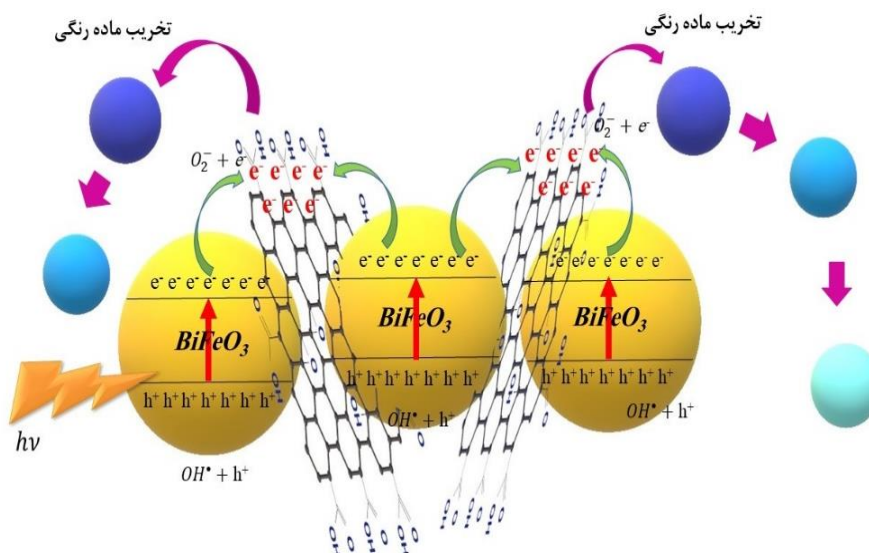
BFO تهیه شده به طور عمد به بهبود جذب نور و افزایش جایگاه‌های فعال کاتالیزوری نسبت داده می‌شود. این به‌نوبه‌ی خود بر اساس اتصال شیمیایی *BFO* و *RGO* که منجر به انتقال سریع بار از طریق لایه‌های سطحی، ممانعت از بازترکیب جفت الکترون-حفره تولید شده و اطمینان از در دسترس بودن



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 BFO و GO و تشکیل یک ساختار نیم‌رسانای موضعی.

مراجع

- [3] Gholizadeh A., Abharya A., "Structural, optical and magnetic feature of core-shell nanostructured $Fe_3O_4@GO$ 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.
- [1] Esmaeili 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 $(Zn, Mg)_xCu_{1-x}Bi_2O_4$ nanoparticles", Ceramics International 45 (2019) 8926-8939.

CO oxidation", *Ceramics International* 42 (2016) 5707-17.

[15] Gholizadeh A., "A comparative study of physical properties in Fe_3O_4 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_2 - and Ar-ambient annealing on the physical properties of $SnO_2:Co$ 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 oxide/metal nanocomposites", *Journal of Applied Physics* 113 (2013) 17B525.

[21] Dai J. F., Xian T., Di L.J., Yang H., "Preparation of $BiFeO_3$ -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 $BiFeO_3$ /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",

[5] Vopson M.M., "Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 40 (2015) 223-250.

[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.

[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 $Y_{3-x}Sr_xFe_{5-x}Zr_xO_{12}$ nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 456 (2018) 46-55.

[14] Gholizadeh A., Malekzadeh A., Ghiasi M., "Structural and magnetic features of $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ nano-catalysts for ethane combustion and

- [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 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 BiFeO₃ as a reusable photocatalyst under visible light", Chinese Journal of Catalysis 38 (2017) 20-28.
- [31] Soltani T., Lee B.-K., "Sono-synthesis of nanocrystallized BiFeO₃/reduced graphene oxide composites for visible photocatalytic degradation improvement of bisphenol A", Chemical Engineering Journal 306 (2016) 204-213.
- 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_{1-x}Ca_xCo_{1-y}Mg_yO₃ nano-perovskites 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 BiFeO₃ 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-BiFeO₃/rGO catalyst: Kinetics and mechanism", Chemosphere 211 (2018) 34-43.