

مروری بر ویژگی‌های فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های حاوی اکسیدگرافن جهت استفاده در غشاهای پلیمری به منظور تخریب پساب‌های رنگی

مهسا گل محمدی^۱، علی اصغر صباغ الوانی^{۲*}، حسن سامعی^۳، رضا سلیمی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، الف) دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، ب) پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵.

۲- دانشیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵.

۳- استاد پژوهشگر، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵.

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۶/۲۱ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۷/۱۲/۰۶ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۲/۲۲ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۸/۰۲/۲۲

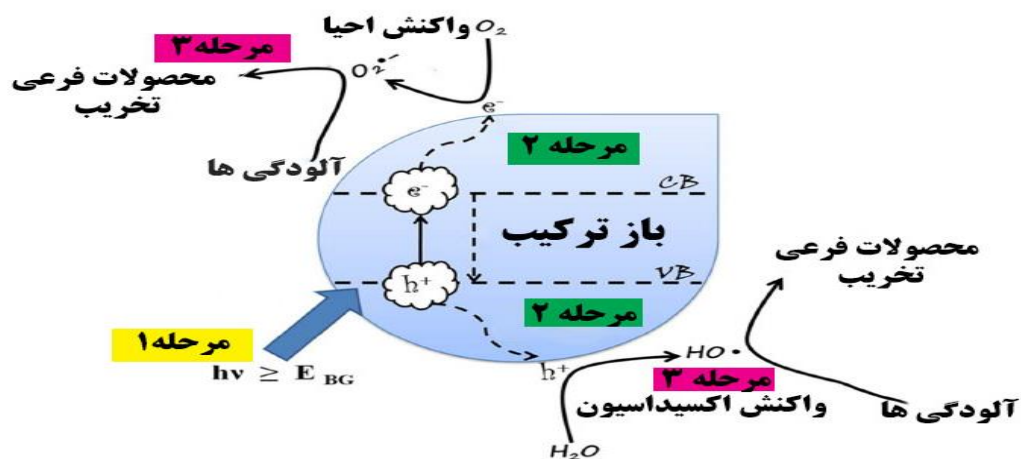
چکیده

صنعت نساجی یکی از صنایعی است که پساب آن‌ها به‌عنوان یکی از بزرگ‌ترین مخاطرات محیط‌زیست شناخته می‌شود. پساب این صنعت حاوی مقدار زیادی ماده رنگزا، مواد شیمیایی و فلزات سنگین است که برای سلامتی انسان و محیط‌زیست خطرناک هستند. انعقاد، روش زیستی و اکسایش پیشرفته از جمله روش‌های کاربردی هستند که در تصفیه پساب‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. سازوکار اصلی فرآیندهای اکسایش پیشرفته بر پایه تولید رادیکال هیدروکسیل است که این رادیکال‌ها قادرند ترکیبات مقاوم در برابر اکسایش را تخریب کنند. همچنین، استفاده از نیمه‌رساناهایی با شکاف انرژی مناسب که بتوانند پاسخ خوبی در برابر تهییج نور مرئی از خود نشان دهند به بهبود این فرآیند کمک شایانی می‌کند. از طرفی، اکسید گرافن کاهش یافته برای بهبود خواص فوتوکاتالیستی و در نتیجه بهبود حرکت الکترون‌ها به کار گرفته می‌شوند. لذا، همراهی این دو ماده در کامپوزیت، بازده عملکرد فوتوکاتالیستی را به میزان قابل توجهی افزایش داده و سبب ایجاد خواص جذب بالا و رسانایی شده که این امر سبب می‌شود، تخریب نوری آلودگی‌ها به مقدار به‌سزایی تسهیل گردد. حال، قرارگیری این مواد در غشا پلیمری، ضمن بهبود فرآیند فوتوکاتالیستی از ورود ذرات کاتالیزورنوری به داخل پساب تصفیه‌شده نیز ممانعت به عمل می‌آورد.

واژه‌های کلیدی

اکسید گرافن احیاشده، کاتالیزورنوری، تخریب ماده رنگزا، غشا پلیمری.

چکیده تصویری





Characterization of Photocatalytic Nanocomposites Contains Reduced Graphene Oxide and Polymeric Membrane for Dye Degradation Purpose

Mahsa Golmohammadi^{1,2}, Ali Asghar Sabbagh Alvani^{*2}, Hassan Sameie², Reza Salimi²

1- Department of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

2- Color & Polymer Research Center (CPRC), Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

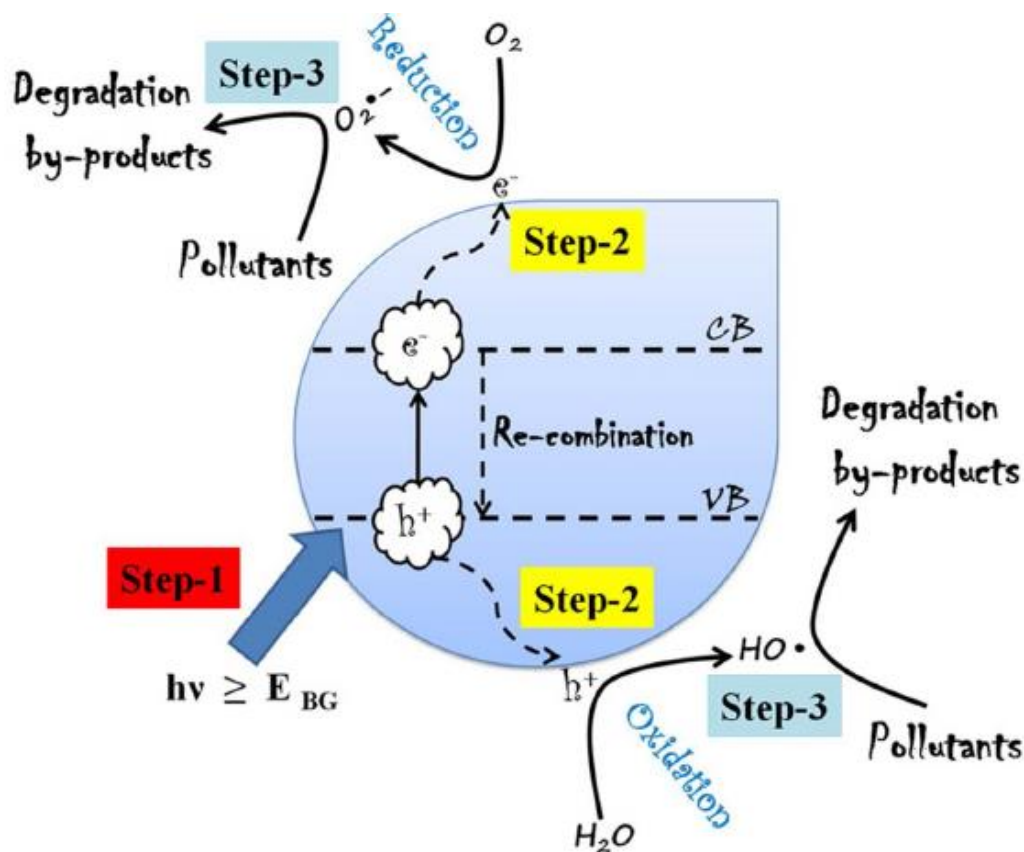
Abstract

Textile industry is one of the industries that its waste has been known as one of the most important environmental hazards. This wastewater contains large amount of dyes, chemicals compounds and heavy metals that are dangerous to human health and the environment. Coagulation, biological methods and advanced oxidation are the most widely used methods in the treatment of wastewater. The main mechanism of advanced oxidation processes generates low waste and uses hydroxyl radicals as their main oxidative power, which these radicals can destroy oxidation-resistant compounds. Also, the use of semiconductors with a suitable energy gap that can respond well to the stimulation of visible light helps to improve this process. On the other hand, reduced graphene oxide is used to improve photocatalytic properties and, consequently, to improve the motion of electrons. Therefore, the combination of these two materials in the composite significantly increases the photocatalytic performance efficiency and causes high absorption and conductivity properties, which resulted to degradation of the pollutants. In addition, fixing these materials in the polymeric membrane, while improving the photocatalytic process can prevent of dispersion of photocatalyst particles into refined effluents.

Keywords

Reduced graphene-oxide, Photocatalyst, Dye degradation, Polymeric membrane

Graphical abstract



۱- مقدمه

تا اوایل سال ۲۰۱۵ تقریباً در حدود ۷۰ درصد پساب‌های تولیدشده در جهان، به‌درستی تصفیه نمی‌شدند و معایب و مضرات آن‌ها سبب آلودگی منابع آب‌های طبیعی می‌شد. طبق بررسی‌های انجام‌شده پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۲۵ نیمی از مردم جهان با بحران کمبود آب سالم مواجه خواهند شد. مواد رنگزای آلی موجود در پساب‌ها به‌شدت سمی بوده و برای زندگی جانوران آبی بسیار خطرناک هستند؛ بنابراین تصفیه این پساب‌های سمی قبل از رهاکردن آن‌ها در محیط‌زیست امری ضروری می‌باشد. در صنعت نساجی سالیانه حدود یک هزار تن پساب حاوی مواد رنگزا و شیمیایی تولید می‌شود. لذا، حذف این آلودگی‌ها از پساب‌های نساجی به‌منظور حفظ محیط‌زیست مسئله بسیار مهمی است. برای هر یک کیلوگرم منسوج حدود ۲۰۰ لیتر آب مصرف می‌شود. پساب‌های نساجی حاوی مقدار زیادی ماده رنگزا و فلزات مختلف نظیر روی، مس، آرسنیک، کرم هستند که وجود آن‌ها برای محیط‌زیست و سلامت انسان خطرناک است. برای حذف پساب‌های صنعت نساجی روش‌های متفاوت و پیچیده‌ای وجود دارد [۱]. کاربرد هر یک از این فناوری‌ها وابسته به نوع پساب و مقدار آب استفاده‌شده است [۲]. روش‌های مختلفی همچون انعقاد، روش زیستی و اکسایش پیشرفته^۱ از جمله روش‌های کاربردی هستند که در تصفیه پساب‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. از میان آن‌ها، روش اکسایش پیشرفته در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است، چون توانایی از بین بردن تقریباً تمامی ترکیبات جامد موجود در پساب رنگزای را دارد و تحت هر فشار و دمایی و بدون تولید ماده ثانویه انجام‌پذیر هستند. همچنین، در پساب تصفیه‌شده در روش اکسایش پیشرفته، کاهش ۷۰ الی ۸۰ درصدی در مقدار COD^۲ یا اکسیژن خواهی شیمیایی اتفاق می‌افتد، درحالی‌که در روش زیستی تنها کاهش ۳۰ تا ۴۵ درصدی در مقدار COD گزارش شد [۱].

امروزه کمتر از روش‌های زیستی مرسوم استفاده می‌شود، چون حضور فلزات سمی در پساب باعث جلوگیری از رشد میکروارگانیسم‌ها شده و

این امر، فرآیند تصفیه را مستلزم زمان استراحت بیشتری می‌کند. اکسایش نوری پساب‌ها به کمک پراکسید هیدروژن، ترکیب هیدروژن پراکسید و نور فرابنفش و ترکیب کاتالیزورهای نوری و نور فرابنفش است. در این روش رادیکال‌های هیدروکسیل نقش اکسیدکننده اصلی را بر عهده دارند [۱]. روش‌های اکسایش پیشرفته با کمک این رادیکال‌ها و به همراه اکسیدکننده‌های مختلف انجام می‌شوند. در این روش‌ها می‌توان از ازن، نور فرابنفش، کاتالیزورهای نوری، فنتون و فوتوفنتون و پراکسید هیدروژن برای تصفیه پساب‌ها استفاده کرد. مزیت اصلی روش‌های اکسایش پیشرفته نسبت به دیگر روش‌های تصفیه در طبیعت مخرب آن‌ها است، به‌طوری‌که آلودگی‌های آلی موجود در پساب‌ها را به مواد معدنی تبدیل می‌کنند. این روش‌ها را تحت عنوان‌های روش‌های کم‌زباله^۳ و یا بی‌زباله^۴ می‌شناسند که می‌توانند ساختارهای پیچیده شیمیایی را با قدرت اکسیدکنندگی خود تخریب کنند [۱].

کاتالیزورهای نوری نیمه‌رسانا به دلیل قیمت کم و سازگاری با محیط‌زیست و همچنین استفاده از انرژی خورشیدی علاقه‌مندان زیادی پیدا کرده‌اند. در حال حاضر، بیش از ۱۵۰ نوع ماده‌ی نیمه‌رسانا برای کاربرد اصلاح‌های زیست‌محیطی وجود دارد [۳].

۲- تصفیه پساب‌ها به کمک کاتالیزورهای نوری نیمه‌رسانا

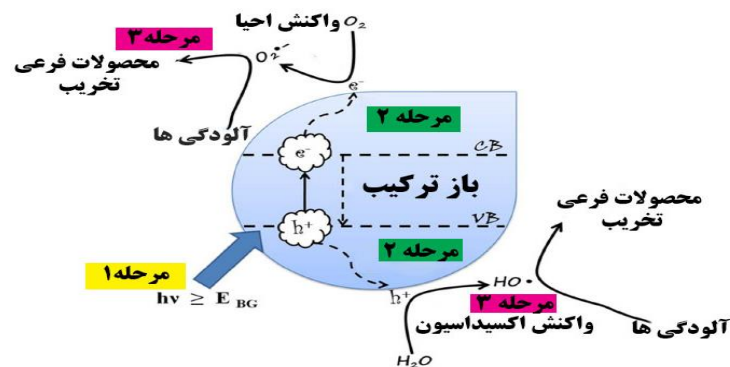
از زمانی که اولین کاتالیزورهای نوری در سال ۱۹۹۹ توسط کادو و همکارانش بررسی شد تا به امروز افراد زیادی روی این مواد تحقیق کرده‌اند [۴].

به‌طور کلی دو نوع گونه اکسیدکننده وجود دارد:

رادیکال‌های هیدروکسیل

حفرات مثبت

تحت تابش‌دهی نور فرابنفش، الکترون‌های روی سطح نیمه‌رسانا تهیج شده و به سمت باند رسانش^۵ (CB) می‌روند و در باند ظرفیت^۶ (VB) حفره‌های مثبت ایجاد می‌شود [۵].



شکل ۱- فعالیت نوری نیمه‌رسانا و تولید جفت الکترون حفره [۳].

³ Low-waste

⁴ Non-waste

⁵ Conduction band

⁶ Valence band

¹ Advanced oxidation process methods (AOPs)

² Chemical oxygen demand (COD)

مقاله

فوتوکاتالیست اتفاق می‌افتد؛ بنابراین، فعالیت فوتوکاتالیستی مواد نهایتاً با اندازه دانه‌ها، میزان بلوری بودن و ریخت کاتالیزور نوری ارتباط دارد. تهیه ذراتی با اندازه‌ی کوچک و یک‌دست^۳ یک مسئله حیاتی در راستای افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی مواد به شمار می‌رود [۸].

۳- اثر اکسید گرافن کاهش یافته (RGO)^۴

اکسید گرافن یک ماده دوبعدی است که در آن اتم‌های اکسیژن با پیوندهای کووالانسی به اتم‌های کربن متصل شده‌اند که همین امر سبب شده تا آن‌ها از هیبرید sp^2 به هیبرید سه‌بعدی sp^3 گرافن تبدیل شوند. معمولاً در اکسید گرافن تعداد اتم‌های کربن متصل به اکسیژن از تعداد اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 پیشی می‌گیرد. همین امر سبب می‌شود تا اکسید گرافن ویژگی‌های کاملاً متفاوتی نسبت به گرافن داشته باشد. از طرف دیگر، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار می‌توانند به‌عنوان یک نقص شناخته شوند و تصویری خلاف ایده‌آل را نسبت به صفحات گرافن در ذهن ایجاد کنند. عوامل اکسیژن‌دار خواص بی‌نظیری را برای اکسید گرافن به ارمغان آورده‌اند که گرافن فاقد این ویژگی‌ها است. از میان این ویژگی‌ها می‌توان به آب‌دوستی این ماده اشاره کرد، آن‌ها می‌توانند در آب و بعضی الکل‌های با وزن مولکولی پایین حل شده و محلول‌های کلوئیدی پایدار را تشکیل دهند. مزیت دیگر اکسید گرافن در بندگپ وسیع و قابل‌تغییر آن است که این ویژگی دلیلی بر خواص فوق‌العاده نوری و الکتریکی این ماده است. همچنین گرافن از مقاومت مکانیکی بالا و سطح ویژه مناسبی (در حدود ۲۶۰۰ مترمربع بر گرم) نیز برخوردار است [۸]. گروه‌های عاملی اصلی در اکسید گرافن که روی صفحات پایه قرار گرفته‌اند: هیدروکسیل و گروه‌های اپوکسی هستند. بررسی تأثیر گروه‌های عاملی مستقر در گوشه صفحات نیز مهم است. سهم پیوندهای کربن-کربن در اکسید گرافن با احیا شیمیایی افزایش پیدا می‌کند، بنابراین، روش‌های احیا برای تولید اکسید گرافن کاهش‌یافته معرفی شدند. علاوه بر این، ساختار شیمیایی اکسید گرافن کاهش‌یافته با اکسید گرافن مقایسه می‌شود تا فعالیت شیمیایی آن‌ها بررسی شود. به‌واسطه ناهمگونی اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش‌یافته، کنترل شیمیایی آن‌ها بسیار مشکل است گرچه ساختار شیمیایی اکسید گرافن وابسته به شرایط آماده‌سازی و تهیه نیز می‌باشد. مطالعات نشان می‌دهد که در اکسید گرافن، می‌توانیم ادعا کنیم که گروه‌های عاملی موجود در گوشه‌ها بسیار فعال‌تر از گروه‌های روی سطح پایه هستند. اکسید گرافن از گرافیت طبیعی خالص‌سازی شده و به روش هامر^۵ تهیه می‌شود [۹، ۱۰].

۴- مزیت استفاده از غشا پلیمری

روش غشایی یک از شیوه‌های بسیار مؤثر جهت از بین بردن آلودگی‌های آب‌ها به شمار می‌رود [۱۱]. اگر هدف کاربرد پودرهای معلق غوطه‌ور در محلول در مقیاس بزرگ باشد، آنگاه جداسازی و بازیافت آن‌ها از آب‌های

این حفره‌ها اکسیدکننده‌های خوبی هستند و توانایی اکسید کردن آب یا یون‌های هیدروکسید را به رادیکال‌های هیدروکسیل دارند. اکسایش کاتالیزور نوری/ نور فرابنفش مزیت‌های بیشتری نسبت به حالت فرابنفش/هیدروژن پراکسید دارد. چراکه ماده کاتالیزور نوری توانایی جذب نور در طول موج ۳۸۵ نانومتر را دارد که این طول‌موج بسیار بیشتر از طول‌موج جذب پراکسید هیدروژن است [۶].

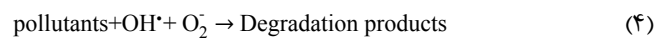
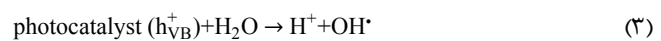
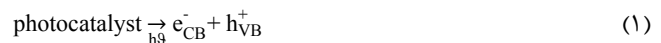
نقش کاتالیزورهای نوری در تسریع فرآیندهای اکسایش و احیا، تحت یک منبع نوری مشخص است. به‌طور کلی، یک واکنش فوتوکاتالیستی سه مرحله اساسی را دنبال می‌کند:

به وجود آمدن جفت الکترون-حفره به کمک نور.

جدایش جفت الکترون و حفره و انتشار آن‌ها بر روی سطح نیمه‌رسانا.

احیا و اکسایش نوری بر روی سطح فعال کاتالیزور.

به‌طور کلی، نقش کاتالیزورهای نوری سرعت بخشیدن به واکنش‌های اکسایش-کاهش در حضور انرژی نوری است. فوتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانا، فوتون‌هایی با انرژی بیشتر از بند گپ را جذب کرده و الکترون‌هایی در باند هدایت و حفراتی در باند ظرفیت تشکیل می‌دهند. بارهای ایجاد شده از طریق تهییج نوری می‌توانند به سطح کاتالیزور نوری مهاجرت کرده و در آنجا واکنش‌های اکسایش-کاهش^۱ را انجام دهند. حفره‌های ایجاد شده در باند ظرفیت و الکترون‌های ایجاد شده در باند رسانش با اکسیژن و آب موجود بر روی سطح فوتوکاتالیست به‌منظور تولید رادیکال‌های سوپراکسید آنیونی و رادیکال هیدروکسیل واکنش می‌دهند. این رادیکال‌ها پتانسیل اکسایش و احیا بسیار قدرتمندی برای تجزیه آلودگی‌های آبی دارند. واکنش‌های اصلی که در طول فرآیندهای فوتوکاتالیستی رخ می‌دهند، در واکنش‌های ۴-۱ نشان داده شده است [۶]:



در میان نیمه‌رساناها، دی اکسید تیتانیوم و اکسید روی، از معروف‌ترین و کارآمدترین ترکیباتی هستند که علاوه بر پایداری شیمیایی، فعالیت فوتوکاتالیستی خوبی هم از خود نشان داده‌اند؛ اما به دلیل شکاف انرژی^۲ بزرگ، تنها در ناحیه فرابنفش کاربرد دارند، ولی چون تنها ۷ درصد از نور خورشید در محدوده فرابنفش قرار داشته و ۴۷ درصد از آن در محدوده نور مرئی است، سنتز غشاهای فوتوکاتالیستی که علاوه بر نور فرابنفش، تحت نور خورشید هم فعال هستند می‌تواند راه‌گشای برای استفاده از نور خورشید به‌عنوان یک منبع پایدار باشد [۷].

بدیهی است که فعالیت‌ها و واکنش‌های فوتوکاتالیستی بر روی سطح

³ Uniform

⁴ Reduced Graphene-Oxide

⁵ Hummer's method

¹ Redox

² Band gap

میکروسکوپ الکترونی عبوری مطالعه شد (شکل ۲ الف و ب)، تصویر نانو ساختارهای اکسید گرافن تهیه شده از روش اصلاحی هامر است که بیانگر سطح دوبعدی، همراه با چروک خوردگی و ساختارهای موج دار به واسطه انجام فرآیند تورق^۷ و دوباره انباشتگی ورقه های^۸ اکسید گرافن است [۱۷].

تخریب فوتوکاتالیستی متیل نارنجی از بازده ۵۰ درصد در محلول بدون برم به ۱۰۰ درصد تخریب در محلول حاوی برم-اکسید گرافن در مدت زمان ۱۰۰ دقیقه رسید؛ و برای ماده‌ی رنگزای متیلن آبی بازده تخریب فوتوکاتالیستی از ۷۰ درصد به تخریب کامل بعد از ۵۰ دقیقه افزایش یافت [۱۶].

۵-۲- نانو کامپوزیت‌های اکسید گرافن-اکسید تنگستن

جیویتا^۹ و همکارانش نانو کامپوزیت‌های اکسید گرافن-اکسید تنگستن را سنتز کردند. اکسید تنگستن یک نیمه رسانای نوع این^{۱۰} است که پتانسیل فوتوکاتالیستی آن تحت منبع نور مرئی آن را به واسطه‌ی بند گپ بسیار کوچک (حدود ۲/۴ تا ۲/۸ الکترون‌ولت) به یکی از کاتالیزورهای نوری مؤثر برای تخریب مواد رنگزای آلی مبدل کرده است. اکسید تنگستن یک ماده ارزان است که در محلول‌های آبی و تحت شرایط اسیدی، پایداری عالی دارد. برخلاف کاربرد وسیع این ماده، اکسید تنگستن به تنهایی نمی‌تواند یک فوتوکاتالیست مؤثر باشد چراکه تهییج نوری الکترون‌ها بر روی باند هدایت آن نمی‌تواند اکسیژن جذب شده را احیا کنند و در نتیجه باز ترکیب الکترون‌ها و حفرات بر روی سطح آن به سرعت اتفاق می‌افتد. اخیراً در بعضی مقالات گزارش شده است که دوپ کردن نقره، پلاتین و طلا هم می‌تواند فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید تنگستن را افزایش دهد. چون این فلزات توانایی دریافت الکترون از اکسید تنگستن را دارند، لذا از باز ترکیب الکترون و حفره به شکل موفق‌ی ممانعت به عمل می‌آورند.

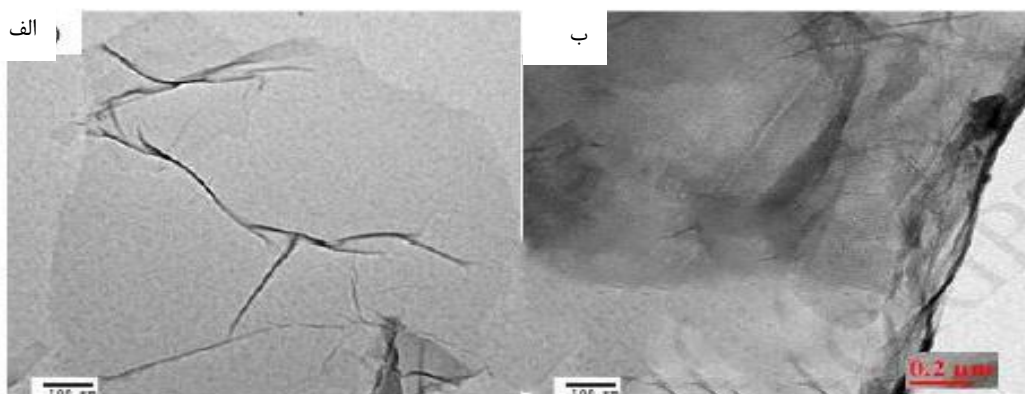
تصفیه شده را نیز باید در مقیاس بزرگی انجام شود. که این مرحله یک کار بسیار وقت گیر و گران و هزینه بر است. به علاوه، به دلیل جذب قوی ذرات کاتالیزور به مواد رنگزای حل شده، عمق نفوذ پرتو فرابنفش محدود است. مشکلات ذکر شده با ثابت نگه داشتن کاتالیزور نوری بر روی یک بستر مناسب قابل اجتناب خواهند بود. بنابراین استفاده از کاتالیزورهای نوری ساکن اهمیت زیادی را در حذف آلودگی‌های پساب‌ها به دست آوردند [۱۲].

۵-۱- برم دوپ شده در اکسید گرافن و مزیت آن

سینگ^۱ و همکارانش، نانو کامپوزیت‌های برم-اکسید گرافن را از طریق سنتز اکسید گرافن کاهش یافته در حضور برومیک اسید و به روش هامر تهیه کردند و برای تخریب فوتوکاتالیستی متیل نارنجی^۲ و متیلن آبی^۳ به کار برده شد. برم-اکسید گرافن ساختار صفحه‌ای با جزیره‌های گرافنی متعدد و بی‌نظم دارد. خواص الکتریکی مواد رسانا بر پایه گرافن به وسیله دوپ شیمیایی عناصر غیر فلزی نظیر فسفر، گوگرد [۱۳]، سیلیسیم [۱۴]، ید [۱۵] و بسیار دیگری از فلزات مختلف بررسی شده است. در مقایسه با دیگر دوپانت‌ها^۴، مواد دوپ شده با نیتروژن و بور بهبود قابل توجهی در خواص الکتریکی در مقایسه با نمونه‌های بدون دوپانت از خود نشان دادند [۱۵]. همچنین به دلیل سازگاری اندازه اتم‌های برم با اتم‌های کربن، این اتم‌ها بر روی شبکه‌ی کربن‌های اکسید گرافن به راحتی نشانده می‌شوند و چون برم با کمبود الکترون مواجه است، دوپ کردن آن در افزایش رفتار رسانایی نوع پی^۵ گرافن خالص مؤثر است. در طول احیا و دوپ کردن با برم، نواقصی بر روی سطح ایجاد می‌شود. کامپوزیت‌های برم-اکسید گرافن عملکرد تخریب فوتوکاتالیستی بالایی را نسبت به اکسید گرافن خالص برای تخریب مواد رنگزای کاتیونی از خود نشان دادند [۱۶]. ریخت و ساختار اکسید گرافن و برم-اکسید گرافن از طریق آزمون

⁷ Exfoliation
⁸ Restacking
⁹ Jeevitha
¹⁰ n-type

¹ Singh
² Methyl orange
³ Methylene blue
⁴ Dopants
⁵ p-type
⁶ Defects



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری اکسید گرافن [۱۶].

مقاله

گذاری مواد مهمان باشند [۲۰]. در این پژوهش از مواد فعال سطحی استفاده نشده است و برای بالا بردن سطح ویژه‌ی دی اکسید تیتانیم، نانو ذرات دی اکسید تیتانیم را از روش هیدروترمال و در شرایط آلکالین^۵ به نانوسیم تبدیل کرده‌اند. نانو خوشه‌های^۶ نقره و پالادیم متصل شده بر روی سطح نانو کامپوزیت مشابه یک گودال عمل کرده و می‌توانند الکترون‌های تهییج نوری شده را جمع‌آوری کرده و به سمت احیا شدن سوق دهند و این گونه نرخ باز ترکیب کاهش می‌یابد. به این ترتیب، ناخالصی‌های پالادیم و نقره فعالیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت را افزایش می‌دهند. از طرف دیگر، گرافن هم با افزایش سطح ویژه فوتوکاتالیست، قدرت جذب بالای مواد رنگزای آلی و رسانایی عالی سبب تسهیل در انتقال بارها می‌شود [۲۱]. تخریب رودامین بی، جهت بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی انتخاب شده است (شکل ۴) [۲۲].

شکل ۵، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو کامپوزیت‌های اکسید گرافن کاهش یافته/نانوسیم‌های دی اکسید تیتانیم/پالادیم-نقره، برای مطالعه ریخت و شکل است. بدیهی است که نانوسیم‌های دی اکسید تیتانیم از نظر کمیت فراوان هستند؛ و با سطوح بسیار منظم و هموار بر روی ورقه‌های گرافن بافته شده‌اند. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بافت‌ها را در مقیاس نانو نمایش می‌دهد، همچنین این تصویر گویای سطح سختی که توسط نانوسیم‌های دی اکسید تیتانیم ساخته شده نیز هست. ساختار کامپوزیت‌های اکسید گرافن کاهش یافته/نانوسیم‌های دی اکسید تیتانیم/پالادیم-نقره بعد از انجام روش هیدروترمال در ایده‌آل‌ترین حالت یعنی با سطحی هموار و بدون تجمع به سطح ورقه‌های اکسید گرافن کاهش یافته متصل شده‌اند [۲۲]. تخریب رودامین بی، بعد از گذشت ۵۰ دقیقه در تیتانیم P25 و کاتالیزور نانوسیم‌های تیتانیم در اکساید به ترتیب ۶۲ درصد و ۶۹ درصد گزارش شده است، در حالی که برای نانو کامپوزیت‌های اکسید گرافن کاهش یافته/نانوسیم‌های دی اکسید تیتانیم/پالادیم-نقره این مقدار ۹۴ درصد است؛ و تخریب متیلن آبی بعد از گذشت ۵۰ دقیقه برای نانو ذرات دی اکسید تیتانیم، نانوسیم‌های دی اکسید تیتانیم و نانو کامپوزیت‌های اکسید گرافن کاهش یافته/نانوسیم‌های دی اکسید تیتانیم/پالادیم-نقره به ترتیب ۵۹، ۶۷ و ۹۰ درصد است (شکل ۶) [۲۲].

۴-۵- غشاء دی اکسید تیتانیم-اکسید گرافن

جی^۷ و همکارانش، غشاء دی اکسید تیتانیم-اکسید گرافن را سنتز کرده‌اند. غشاء دی اکسید تیتانیم-اکسید گرافن ادغام کاتالیزورهای نوری با فرآیندهای غشایی بود که به طور مؤثری عملکرد جدایش غشایی را بهبود داد [۱۱]. کسید گرافن به عنوان یک گیرنده الکترون برای نانو ذرات دی اکسید تیتانیم عمل کرده و عمر جفت الکترون حفره را افزایش می‌دهد. دی اکسید تیتانیم-اکسید گرافن اغلب به صورت ذرات معلق در محلول و یا در واکنش‌گاه‌های ناپیوسته استفاده می‌شود.

اما این فلزات بسیار گران و کمیاب هستند. تلاش‌های بیشتری برای پیدا کردن یک گزینه ارزان قیمت انجام شد که بتواند فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید تنگستن را هم افزایش دهد. در میان تمام مواد معرفی شده، کامپوزیت بر پایه گرافن توجه زیادی را به خود جلب کرد [۱۸].

شکل ۳، طیف فوتولومینسانس^۱ بررسی رفتار انتقالی الکترون و حفره‌های تهییج نوری شده در مواد نیمه‌رسانا را نشان می‌دهد. منحنی‌های فوتولومینسانس مربوط به اکسید تنگستن و اکسید گرافن-اکسید تنگستن در شکل زیر نشان داده شده است. اکسید تنگستن تهیه شده در ۳۳۹ نانومتر یک پیک انتشار^۲ دارد که نشان می‌دهد چند اثر هیپسوکرومیک^۳ که مربوط به پیک‌های معمول اکسید تنگستن (معمولاً در ۴۳۰ نانومتر) هستند نیز وجود دارد. این تفاوت را می‌توان به کمبود اکسیژن در اکسید تنگستن سنتز شده نسبت داد. شدت پایین پیک نانو کامپوزیت‌های اکسید گرافن-اکسید تنگستن در مقایسه با اکسید تنگستن خالص به وضوح نشان دهنده کاهش باز ترکیب الکترون-حفره‌ها است. فعالیت فوتوکاتالیستی به طور شگفت‌انگیزی به خاطر حضور اکسید گرافن افزایش داشته است. فرونشستن پیک فلورسنت می‌تواند نشان دهنده انتقال الکترون از باند هدایت اکسید تنگستن به مراکز الکترونی اکسید گرافن باشد. همچنین این یکی از دلایل مهم در افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید گرافن-اکسید تنگستن است که به خوبی در جدایش بار، پایداری و ممانعت در برابر باز ترکیب مؤثر است [۱۸].

نانو کامپوزیت‌های اکسید تنگستن با اکسید گرافن نتیجه‌ی خوبی در برابر تخریب هر دو نوع مواد رنگزای کاتیونی و آنیونی از خود نشان دادند. درصد تخریب نوری برای متیلن آبی و ایندگوکارمن^۴ به ترتیب ۹۷/۰۳ و ۹۵/۴۳ درصد است که بسیار بیشتر از مقدار محاسبه شده برای اکسید تنگستن تنها است؛ این افزایش به خاطر حضور اکسید گرافن است که از باز ترکیب جفت الکترون-حفره در کاتالیزور نوری ممانعت کرده است [۱۹].

۵-۳- کاتالیزورهای نوری اکسید گرافن کاهش یافته/نانوسیم‌های دی اکسید تیتانیم/پالادیم-نقره

خجسته و همکارانش، نانو کامپوزیت‌های اکسید گرافن کاهش یافته/نانوسیم‌های دی اکسید تیتانیم/پالادیم-نقره را سنتز و بررسی کردند. محصول سنتز شده مزایای ارزشمندی مثل سطح ویژه بزرگ، تجزیه نوری آسان نقره و پالادیم بر روی سطح دی اکسید تیتانیم، تبدیل آسان اکسید گرافن به اکسید گرافن کاهش یافته از روش هیدروترمال و بدون استفاده از احیاکننده‌های قوی را دارا بود. از بین تمام فوتوکاتالیست‌ها و نیمه‌رساناها، آن‌هایی که سازگاری خوب با مواد دیگر، قیمت مناسب، نفوذ شیمیایی خوب، سمی نبودن، خواص اکسایش قوی و دوست‌دار محیط زیست هستند، کاربرد خواهند داشت [۲۲]. از طرفی، گروه‌های عاملی که روی سطح گرافن اصلاح شده ایجاد می‌شوند، می‌توانند مکان‌های مناسبی برای تجمع و هسته

¹ Photoluminescence

² Emission

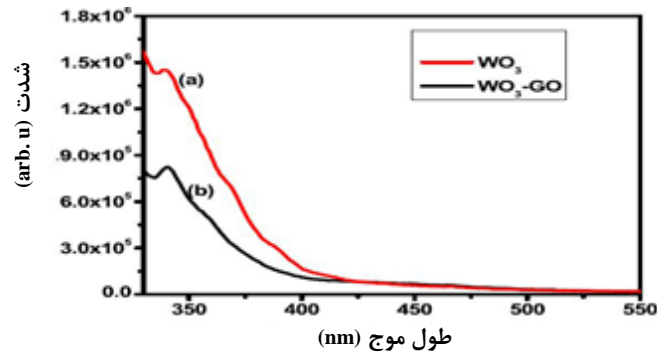
³ Hypsochromic (Blue shift)

⁴ Indigo Carmen

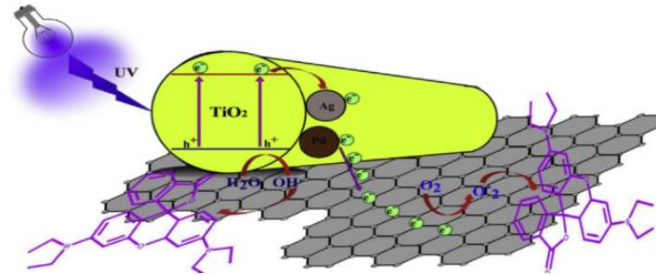
⁵ Alkaline

⁶ Nano cluster

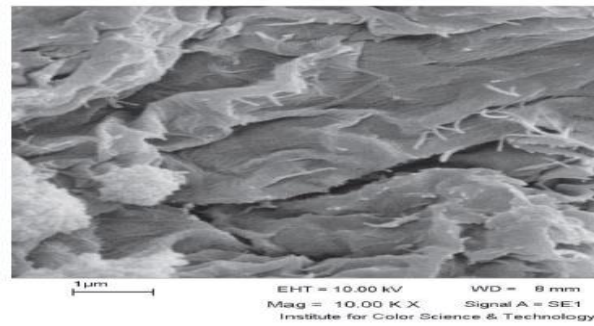
⁷ Gao



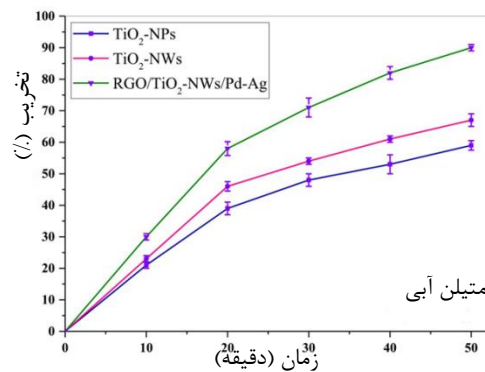
شکل ۳- منحنی طیف‌سنجی فوتولومینسانس [۱۸].



شکل ۴- سازوکار فرآیند تخریب ماده رنگزا [۲۲].



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ روبشی الکترونی نانو کامپوزیت‌های اکسید گرافن کاهش‌یافته/ نانوسیم‌های دی اکسید تیتانیوم/پالادیم-نقره [۲۲]



شکل ۶- منحنی درصد تخریب فوتوکاتالیستی برحسب زمان برای تخریب فوتوکاتالیستی متیلن آبی [۲۲].

شوند. انتظار می‌رود که چنین فرآیند فوتوکاتالیستی‌ای بر روی خواص مختلف غشا از جمله، آب‌دوستی، نفوذپذیری آب، ممانعت از عبور آلودگی‌ها و تخریب نوری و مقاومت در برابر گرفتگی^۱ نیز تأثیرگذار باشد [۲۳].

این کاتالیزورهای نوری معلق، خیلی خوب می‌توانند با آلودگی‌های آب در ارتباط باشند که در نتیجه بازده به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. برای جمع‌کردن ذرات دی اکسید تیتانیوم-اکسید گرافن برگشتی به‌طوری‌که هنوز هم با خواص فوتوکاتالیستی عالی باقی بمانند، دی اکسید تیتانیوم-اکسید گرافن می‌توانند در یک محمل و یا بر روی سطح غشاهای تصفیه آب ثابت

¹ Fouling

مقاله

سریع‌تر انجام می‌شود. پس اصلاح سطح از طریق پیوندزدن دی اکسید تیتانیوم-اکسید گرافن یک راه مطمئن برای ساخت غشاهای فوتوکاتالیستی با بازده بالا برای تصفیه آب‌های آلوده است [۲۳].

۵-۵- سنتز نانو کامپوزیت‌های بیسموت وانادات-اکسید گرافن-پلی ویلینیدین فلورید

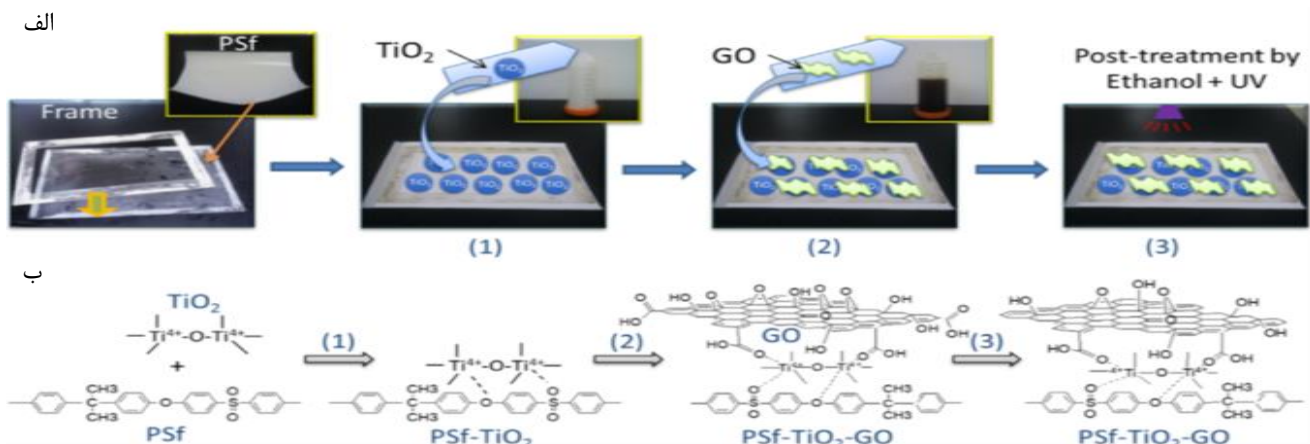
بیسواس^۲ و همکارانش، نانو کامپوزیت‌های غشایی بیسموت وانادات-اکسید گرافن-پلی ویلینیدین فلورید را سنتز کردند. فعالیت فوتوکاتالیستی پایین بیسموت وانادات خالص سبب محدود شدن کاربرد این ماده در تخریب فوتوکاتالیستی مواد رنگزای آلی شده است چون عمل جذب در آن‌ها ضعیف بوده و به‌سختی جفت الکترون و حفره تهییج نوری شده در آن‌ها مهاجرت می‌کنند [۲۵، ۲۰]. برای حل این مشکل عناصر مختلفی نظیر کبالت، پالادیم، مس، اکسید مس، اکسید بیسموت، پنتواکساید وانادیم، تری اکسید تنگستن را با بیسموت وانادات ترکیب کردند [۲۴].

کاتالیزورهای نوری بیسموت وانادات-اکسید گرافن-پلی ویلینیدین فلورید به کمک روش فراصوت سنتز شده‌اند. عملکرد کاتالیزور نوری بیسموت وانادات-اکسید گرافن-پلی ویلینیدین فلورید برای تغییر رنگ متیل نارنجی بررسی شد. در سیستم بیسموت وانادات-اکسید گرافن-پلی ویلینیدین فلورید در مقایسه با کاتالیزور بیسموت وانادات خالص، بیسموت وانادات و پلی تترافلوئورواتیلن‌های چیده شده بر روی ورقه‌های گرافن افزایش تخریب فوتوکاتالیستی برای مواد رنگزای متیلن آبی، رودامین بی و ارتوسافرانین^۳ محلول در آب تحت پرتوهی نور مرئی عملکرد بهتری را از خود نشان دادند. پوشاندن ورقه‌های گرافن در بستر کامپوزیت‌های کاتالیستی افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی را در پی داشت که این افزایش را به تأیید تست فوتولومینسانس به سیراب شدن جفت الکترون حفره تهییج نوری شده نسبت می‌دهند و برای به دام انداختن رادیکال‌ها و حفره‌ها برای تشخیص گونه‌های تهییج یافته واکنش‌پذیر در سیستم فوتوکاتالیستی استفاده می‌شود.

در شکل ۷ ب، نشان داده شده است که ابتدا نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، با پیوندهای تیتانیوم-اکسیژن بین Ti^{+4} و گروه‌های سولوفونیک و یا به کمک پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل دی اکسید تیتانیوم و گروه‌های سولفون به غشاء پلی سولفون متصل می‌شوند. در مرحله بعد، اکسید گرافن بر روی لایه‌های دی اکسید تیتانیوم با پیوندهای تیتانیوم-اکسیژن و هیدروژن بین Ti^{+4} و گروه‌های کربوکسیل اکسید گرافن نشانده می‌شوند و در نهایت، اکسید گرافن به کمک اتانل و نور فرابنفش تا اندازه‌ای کاهش یافته و با دی اکسید تیتانیوم پیوند می‌دهد [۲۳].

انجام اصلاح نهایی^۱ با اتانل/نور فرابنفش به افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی غشا دی اکسید تیتانیوم-اکسید گرافن کمک می‌کند. همان‌طور که در شکل زیر نشان داده شده است سینتیک تخریب متیلن آبی بعد از اعمال فرآیند اتانل/نور فرابنفش، کمی سریع‌تر می‌شود. علت این است که اکسید گرافن تا قسمتی احیاء شده است، بنابراین توانایی آن در انتقال الکترون‌ها از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم افزایش پیدا کرده است که در نتیجه این امر خواص فوتوکاتالیستی بهبود می‌یابد. شکل ۸ ب، نشان می‌دهد مقدار اکسیژن موجود در غشا دی اکسید تیتانیوم-اکسید گرافن بعد از اصلاح نهایی در حدود ۵ درصد کاهش داشته است [۲۳]. در این پژوهش سطح غشاهای تصفیه آب با دی اکسید تیتانیوم-اکسید گرافن اصلاح شده است تا عملکرد فوتوکاتالیستی آن‌ها تحت نور فرابنفش و نور خورشید افزایش یابد [۲۳].

نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی غشاء پلیمری پلی سولفون نشانده می‌شوند و ورقه‌های اکسید گرافن لایه‌لایه با احیا توسط اتانل/نور فرابنفش بر روی سطح غشاء اعمال می‌شوند. مقایسه غشاهای پلی سولفون با نمونه‌هایی از آن‌ها که با اکسید گرافن و دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده‌اند، نشان داده است که غشاء اصلاح شده با دی اکسید تیتانیوم-اکسید گرافن سینتیک تخریب متیلن آبی تحت نور فرابنفش را در حدود ۸۰-۶۰ درصد افزایش داده است و زیر نور خورشید حدود ۴-۳ مرتبه

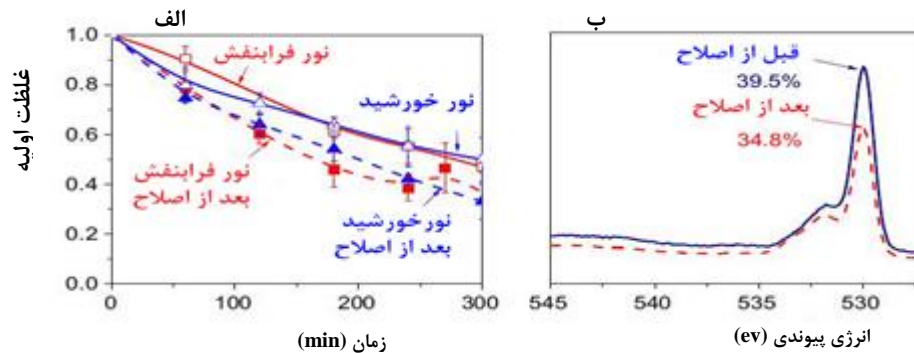


شکل ۷- اصلاح سطح غشا بر پایه پلی سولفون^۲ به کمک نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم-اکسید گرافن [۲۳].

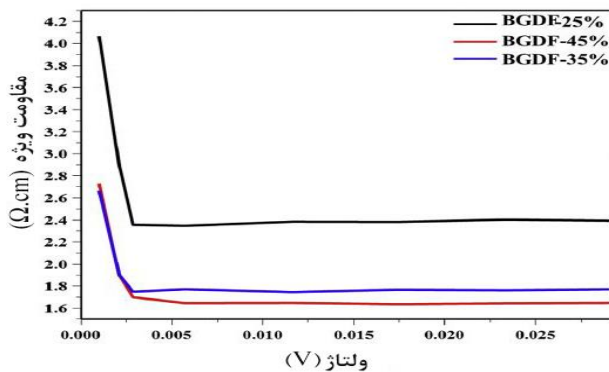
¹ Biswas

² O-Safranin (SO)

³ Polysulfone (PSF)



شکل ۸- نمودارها طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس، الف) تأثیر اصلاح با اتانل و پرتو فرابنفش بر روی سینتیک تخریب نوری متیلن آبی و ب) غلظت اکسیژن غشای دی اکسید تیتانیوم-اکسید گرافن قبل و بعد از اصلاح با اتانل و پرتو فرابنفش [۲۳].



شکل ۹- منحنی مقاومت ویژه بر حسب ولتاژ [۲۵].

۶- نتیجه گیری

در تصفیه سببها به کمک روش اکسایش پیشرفته، کاتالیزورهای نوری فوتون‌هایی با انرژی بیشتر از بند گپ خود را جذب کرده و الکترون‌هایی در باند هدایت و حفراتی در باند ظرفیت ایجاد می‌کنند. بارهای ایجاد شده از طریق تهییج نوری شده به سطح کاتالیزور نوری مهاجرت کرده و در آنجا واکنش‌های احیا اتفاق می‌افتد. حفره‌های ایجاد شده در باند ظرفیت و الکترون‌های ایجاد شده در باند رسانش با اکسیژن و آب موجود بر روی سطح کاتالیزور نوری واکنش می‌دهند و رادیکال‌های سوپراکسید آنیونی و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کنند. این رادیکال‌ها پتانسیل اکسایش و احیا بسیار قوی برای تخریب مواد رنگزای محلول در آب دارند. استفاده از اکسید گرافن در کاتالیزورهای نوری به دلیل سطح ویژه بزرگ این ماده سبب افزایش درصد تخریب فوتوکاتالیستی و کاهش زمان تخریب می‌شود. حال، ادغام اکسید گرافن و کاتالیزور نوری و نشان دادن آن‌ها بر روی سطح غشا، افزایش تقابل بین سطحی موجود بین غشا و کامپوزیت‌های فوتوکاتالیستی بهبود یافته با گرافن را در پی دارد. به این ترتیب گستره پاسخ در برابر نور وسیع‌تر می‌شود و با افزایش جدایش بارهای تهییج شده، بازده انتقال الکترون‌ها افزایش می‌یابد. لذا تمام این عوامل در کنار هم سبب افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی می‌شود؛ که در اثر این افزایش در مدت‌زمان معین، میزان سبب بیشتری را می‌توان تصفیه کرد.

آزمایش‌ها نشان دادند که واکنش‌های اکسایش به‌وضوح در طول واکنش‌های فوتوکاتالیستی بر روی سطح بیسموت وانادات-اکسید گرافن-پلی ویلینیدین فلورید غالب هستند. پلی ویلینیدین فلورید چون یک نوع پلیمر رسانا است به انتقال الکترون‌ها از بین ورقه‌های گرافن کمک می‌کند. سطح ویژه بزرگ این ماده، آن را برای پخش و پایدار کردن نانوذرات معدنی ایده آل می‌سازد [۲۵]. بند گپ بیسموت وانادات خالص، بیسموت وانادات-اکسید گرافن و نانو کامپوزیت‌های بیسموت وانادات-اکسید گرافن-پلی ویلینیدین فلورید به ترتیب ۲/۴۲، ۲/۳۷ و ۱/۷۵ الکترون‌ولت تخمین زده شده است. این تغییر جزئی در بند گپ را می‌توان به پیوند شیمیایی بین بیسموت وانادات و اکسید گرافن نسبت داد که احتمالاً به خاطر تشکیل پیوند بیسموت-کربن در بیسموت وانادات-اکسید گرافن است. در طول فرآیند هیدروترمال بیسموت وانادات-اکسید گرافن، اتم‌های بیسموت و پلی ویلینیدین فلورید در فاز بی‌شکل با ورقه‌های اکسید گرافن اثرات متقابل شدیدی دارند. به‌علاوه، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی سطح اکسید گرافن طی فرآیند هیدروترمال، الکترون‌های π جفت نشده روی ورقه‌های اکسید گرافن باقی می‌گذارند که می‌تواند به‌راحتی با اتم‌های بیسموت اضافی و پلی ویلینیدین فلورید بر روی سطح بیسموت وانادات پیوند برقرار کنند [۲۵].

خواص الکتریکی ۲۵٪- بیسموت وانادات-اکسید گرافن-پلی ویلینیدین فلورید، ۳۵٪- بیسموت وانادات-اکسید گرافن-پلی ویلینیدین فلورید، بیسموت وانادات-اکسید گرافن-پلی ویلینیدین فلورید در شکل ۹ به‌صورت مقاومت بر حسب ولتاژ بررسی شده است. یک ولتاژ ثابت را به نمونه‌های مختلف به‌طور جداگانه اعمال شده که منحنی‌های متفاوتی برای هر نمونه به دست آمد. برای نمونه‌ی ۱۰٪- بیسموت وانادات-اکسید گرافن-پلی ویلینیدین فلورید، مقاومت ویژه بیشتر از ۲۵٪- بیسموت وانادات-اکسید گرافن-پلی ویلینیدین فلورید، ۳۵٪- بیسموت وانادات-اکسید گرافن-پلی ویلینیدین فلورید، و مقاومت ویژه‌ی ۳۵٪- بیسموت وانادات-اکسید گرافن-پلی ویلینیدین فلورید به شکل قابل توجه‌ای کم بود که نشان‌دهنده این است که شار عبوری جریان الکترون‌ها در این نمونه بالا است [۲۵].

1. A. Ghaly, R. Ananthashankar, M. Alhattab, V. Ramakrishnan, "process technology", *Chem. Eng. and Process Tech.* 5, 1, **2014**.
2. S. Zhezhoval, S. Risteski, G. Saska, "Methods for waste waters treatment in textile industry", *International Scientific Conference*, 248- 252, **2014**.
3. A. Malathi, J. Madhavan, M. Ashokkumar, P. Arunachalam, "A review on BiVO₄ photocatalyst: activity enhancement methods for solar photocatalytic applications", *Appl. Catal. A Gen.* 555, 47-74, **2018**.
4. Akihiko Kudo, K. Omori, H. Kato, "A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties", DOI: 10.1021/ja992541y, **1999**.
5. س. گندمی، ع. ا. صباغ الوانی، ع. بقایی، ح. سامعی، ر. سلیمی، ا. ع. مصطفوی موسوی، "نانو رنگدانه‌های تیتانیوم دی‌اکسید سیاه؛ سنتز، ویژگی و کاربردها"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۸، ۳۸-۱۲، **۱۳۹۷**.
6. G. Al-Sayyed, J. C. D'Oliveira, P. Pichat, "Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 58, 99-114, **1991**.
7. Y. Gao, M. Hu, B. Mi, "Membrane surface modification with TiO₂-graphene oxide for enhanced photocatalytic performance", *J. Memb. Sci.* 455, 349-356, **2014**.
8. P. Dong, G. Hou, X. Xi, R. Shao, F. Dong, "WO₃-based photocatalysts: morphology control, activity enhancement and multifunctional applications", *Environ. Sci. Nano*, 4, 539-557, **2017**.
9. H. Khojasteh, M. Salavati-Niasari, F. S. Sangsefidi, "Photocatalytic evaluation of RGO/TiO₂ NWs/Pd-Ag nanocomposite as an improved catalyst for efficient dye degradation", *J. Alloys Compd.* 746, 611-618, **2018**.
10. M. Singh, S. Kaushal, P. Singh, J. Sharma, "Boron doped graphene oxide with enhanced photocatalytic activity for organic pollutants", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 364, 130-139, **2018**.
11. J. Grzechulska-Damszel, M. Tomaszewska, A. W. Morawski, "Integration of photocatalysis with membrane processes for purification of water contaminated with organic dyes", *Desalination*, 241, 118-126, **2009**.
12. N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, N. S. Tabrizi, "Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor", *J. Colloid Interface Sci.* 295, 159-164, **2006**.
13. R. Peng, Q. Wu, X. Chen, R. Ghosh, "Purification of Danshensu from salvia miltiorrhiza extract using Graphene Oxide-Based Composite adsorbent", *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 8972-8980, **2017**.
14. L. J. Larsen, C. J. Shearer, A. V. Ellis, J. G. Shapter, "Optimization and doping of reduced graphene oxide-silicon solar cells", *J. Phys. Chem. C*, 120, 15648-15656, **2016**.
15. B. B. Wang, B. Gao, X. X. Zhong, R. W. Shao, K. Zheng, "Structure and photoluminescence of boron and nitrogen co-doped carbon nanorods", *Mater. Sci. Eng. B*, 209, 60-65, **2016**.
16. M. Singh, S. Kaushal, P. Singh, J. Sharma, "Boron doped graphene oxide with enhanced photocatalytic activity for organic pollutants", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 364, 130-139, **2018**.
17. J. Wang, B. Chen, B. Xing, "Wrinkles and folds of activated graphene nanosheets as fast and efficient adsorptive sites for hydrophobic organic contaminants", *Environ. Sci. Technol.* 50, 3798-3808, **2016**.
18. G. Jeevitha, R. Abhinayaa, D. Mangalaraj, N. Ponpandian, " Tungsten oxide-graphene oxide (WO₃-GO) nanocomposite as an efficient photocatalyst, antibacterial and anticancer agent", *J. Phys. Chem. Solids*, 116, 137-147, **2018**.
19. E. Rokhsat, O. Akhavan, "Improving the photocatalytic activity of graphene oxide/ZnO nanorod films by UV irradiation," *Appl. Surf. Sci.* 371, 590-595, **2016**.
20. P. V. Kamat, "Graphene-Based Nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support," *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 520-527, **2010**.
21. R. Huang, H. Ge, X. Lin, Y. Guo, R. Yuan, X. Fu, Z. Li, "Facile one-pot preparation of α-SnWO₄/reduced graphene oxide (RGO) nanocomposite with improved visible light photocatalytic activity and anode performance for Li-ion batteries," *RSC Adv.* 3, 1235-1242, **2013**.
22. H. Khojasteh, M. Salavati-niasari, F. Sadat, "Photocatalytic evaluation of RGO / TiO₂ NWs / Pd-Ag nanocomposite as an improved catalyst for efficient dye degradation," 746, 611-618, **2018**.
23. Y. Gao, M. Hu, B. Mi, "Membrane surface modification with TiO₂-graphene oxide for enhanced photocatalytic performance," *J. Memb. Sci.* 455, 349-356, **2014**.
24. A. Malathi, J. Madhavan, M. Ashokkumar, P. Arunachalam, "General A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications", *Appl. Catal. A.* 555, 47-74, **2018**.
25. M. R. U. D. Biswas, W. C. Oh, R. Ud, D. Biswas, "Synthesis of BiVO₄-GO-PVDF nanocomposite: An excellent, newly designed material for high photocatalytic activity towards organic dye degradation by tuning band gap energies," *Solid State Sci.* 80, 22-30, **2018**.