

## گرافن و کاربردهای فوتوکاتالیستی

سید علی حسینی<sup>۱\*</sup>، سیروس نوری<sup>۲</sup>، شبنم بابایی<sup>۳</sup>

۱- استادیار شیمی کاربردی، دانشگاه ارومیه

۲- استاد شیمی کاربردی، دانشگاه ارومیه

۳- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، دانشگاه ارومیه

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۴/۰۲ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۲/۱۵

پیام‌نگار: s\_ali\_hosseini@yahoo.com

### چکیده

گرافن، یکی از آلوتروپ‌های کربن، به صورت صفحات تک لایه‌ای از گرافیت به ضخامت اتم کربن است که از خواص الکتریکی و نوری ویژه، رسانش گرمایی و سطح ویژه بالایی برخوردار است. بنابراین، به عنوان یک جزء مهم برای ساخت مواد کامپوزیتی مختلف مورد توجه قرار گرفته است. بخصوص، فوتوکاتالیست‌های نیم‌رسانا بر پایه گرافن به دلیل قابلیت گسترده برای حل مشکلات زیست محیطی و انرژی مورد توجه قرار گرفته‌اند. فوتوکاتالیست‌های استوار بر پایه گرافن عمدتاً در چهار زمینه فوتوکاتالیستی کاربرد چشمگیری دارند: تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی، شکافت فوتوکاتالیستی آب برای تولید هیدروژن، کاهش فوتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید و ضد عفونی فوتوکاتالیستی.

کلیدواژه‌ها: گرافن، گرافن اکسید، فوتوکاتالیست، نیم‌رسانا

### ۱. مقدمه

دلیل تولید آلاینده‌های ثانویه نیز نیازمند تصفیه مجددند. علاوه بر این، استفاده از جاذب نیز پر هزینه است [۳ و ۴]. در سالهای اخیر روشی موسوم به فرایند اکسایش پیشرفته<sup>۱</sup> مبنی بر تولید گونه‌های بسیار فعالی چون رادیکالهای هیدروکسیل که به سرعت و به صورت انتخابی، طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های آلی را اکسید می‌کنند، پیشنهاد شد [۱]. فرایندهای اکسایش پیشرفته جایگزین روش‌های مرسوم تخریب آلاینده‌های آلی زینبار ناشی از آب و هوای آلوده می‌شوند. این فرایندها شامل فرایندهای مبنی بر تابش فرابنفش ( $UV/O_3/H_2O_2$ )، فرایندهای اکسایش شیمیایی ( $O_3/H_2O_2$ )، فرایندهای فنتون و فوتوفنتون ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ).

وجود رنگهای آلی در محیط‌های آبی می‌تواند بر حیات آبریان و سلامتی انسانها تأثیر زینباری بگذارد. این آلودگی‌ها سمی، غیرقابل تجزیه، و در برابر روشهای تخریبی فیزیکی و شیمیایی مقاوم‌اند. روشهای مختلفی برای از بین بردن مواد آلی از فاضلابهای خروجی صنایع نساجی به‌کار می‌روند که شامل روشهای زیستی، انعقاد/لخته‌سازی، جذب سطحی بر روی کربن و جز آنهاست [۲ و ۱]. این روشها به تخریب ناقص ترکیبات آلاینده منجر می‌شوند و فقط این ترکیبات را از فازی به فاز دیگر انتقال می‌دهند؛ این روشها به

\* ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده علوم پایه

بررسی کردند [۱۱]. به همین ترتیب، ماچادو<sup>۲</sup> و سرپ<sup>۳</sup> مقاله مروری کوتاهی با عنوان مواد بر پایه گرافن به عنوان کاتالیست را در سال ۲۰۱۲ منتشر کردند [۱۲]. در سال ۲۰۱۳، دی وی<sup>۴</sup> و آلبرتو آدان ماس<sup>۵</sup> در یک مقاله مروری، خواص فوتوکاتالیستی گرافن و مشتقات آن را بررسی کردند [۱۳]. در سال ۲۰۰۷، گروین<sup>۶</sup> و همکاران مقاله‌ای تحت عنوان بررسی تشدید فرایندهای فوتوکاتالیستی ارائه دادند [۱۴]. در سال ۲۰۱۳، پیشرفتهای اخیر در فرایند فوتوکاتالیستی از طریق نانو مواد را ختائی و همکاران بررسی کردند [۱۵]. به همین ترتیب، مقالات دیگری نیز پیرامون بررسی فوتوکاتالیست‌های استوار بر پایه گرافن [۱۶ و ۱۵] ارائه شد. در این مقاله، ابتدا به بررسی اجمالی پیرامون فرایندهای فوتوکاتالیستی، گرافن و مشتقات آن، و نیز خلاصه‌ای از روش‌های سنتز آن خواهیم پرداخت و سپس کاربردهای فوتوکاتالیستی گرافن به اختصار بیان خواهد شد.

## ۲. فوتوکاتالیست‌ها

فوتوکاتالیست ماده‌ای است که با جذب فوتون از نظر کاتالیستی فعال می‌شود و به واکنش سرعت می‌بخشد. فوتوکاتالیست‌ها همواره نیمرساناها [۱۷]. از واکنشهای فوتوکاتالیستی در کاربردهای عملی فراوانی بهره برده‌اند. گزیدن فوتوکاتالیست‌های نیمرسانای مناسب در بسیاری از کاربردهای عملی و بنیادی، از اهمیت برخوردار است. از آنجا که فوتوکاتالیست‌های نیمرسانا همیشه جامدند، تغییرات متعددی در اندازه و توزیع، مساحت سطح، ساختار سطحی و تبلورشان می‌توان ایجاد کرد. با بررسی‌های مختلفی روی فوتوکاتالیست‌های نیمرسانا، امکان فعال شدن آنها فراهم آمده است. به این ترتیب، از انرژی نوری با کارایی بالایی می‌توان بهره گرفت [۱۸].

از زمان کشف تجزیه فوتوکاتالیستی آب، با استفاده از فوتوآنود  $TiO_2$  و تابش نور فرابنفش توسط فوجیشیما و هوندا در سال ۱۹۷۲، در حوزه فوتوکاتالیست‌های نیمرسانای اکسیدی بسیار فعال در جهت کاربردهای آنها در تبدیل انرژی خورشیدی و حفاظت محیط زیست پیشرفتهای چشمگیری دست داده است. برخی نیمرساناها

فرایندهای ردوکس فوتوکاتالیستی (نیمرسانا/ فرابنفش)، اکسایش آب فوق بحرانی، سونولیز و تابش الکترونی اند.

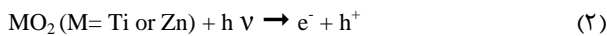
فرایند اکسایش پیشرفته آلاینده‌ها را از طریق تفکیک اکسایشی به وسیله گونه‌های اکسنده قدرتمند، مانند رادیکالهای هیدروکسیل که گونه‌های اکسنده قوی پس از فلورین هستند، نابود می‌کند. این رادیکالها سپس با آلاینده‌ها، از طریق یک رشته واکنش‌های چند مرحله‌ای برای تشکیل محصولات نهایی مانند اسیدهای کربوکسیلیک با وزن مولکولی پایین واکنش می‌دهند. این محصولات می‌توانند به آب و کربن دی‌اکسید کاهش یابند [۱۵]. یکی از مؤثرترین فرایندهای اکسایش پیشرفته برای تخریب رنگهای آلی، فوتوکاتالیست‌ها هستند [۲]. فرایند فوتوکاتالیستی بر اساس عملکرد نیمرساناها به عنوان روش‌های نویدبخش در حفاظت از بوم‌سازگان، به علت بازده بالای آنها برای تخریب آلاینده‌های آلی مختلف در محیط‌های آبی، کاربرد گسترده‌ای یافته است [۶]. اخیراً، تخریب فوتوکاتالیستی بر روی تصفیه فاضلاب‌های مختلف و آلودگی‌های مقاومی چون فاضلاب صنعت چرم، فاضلاب رنگی، علف‌کش‌ها و ترکیبات ناجورحلقه‌ای و مانند آنها به کار می‌رود. با این حال، کارایی فوتوکاتالیستی به اعتبار سرعت نوترکیبی بالای آن، ناشی از جفت‌های الکترون-حفره‌اش، کاملاً محدود می‌شود [۷]. برای ارتقای بازده فوتوکاتالیست، جلوگیری از نوترکیبی جفت الکترون-حفره خیلی مهم است [۸]. اخیراً، گرافن و گرافن اکسید گزینه بسیار مطلوب دیگری در زمینه فوتوکاتالیستی‌اند که هر دو در رسیدن به تخریب مؤثر کمک می‌کنند. بنابراین، موضوع نوترکیبی می‌تواند به نحو فاحشی به حداقل برسد [۹]. از زمان کشف گرافن در سال ۲۰۰۴، کارهای زیادی روی سنتز کامپوزیت گرافن/نیمرسانا انجام شده است [۸]. گرافن، به علت خواص انتقال الکترونی استثنایی خود توجه بسیاری از محققان علمی را به سوی خود جلب کرده است [۶]. به علاوه، گرافن یک ماده عالی به جهت ذخیره‌سازی انرژی و کاربردهای تبدیل، یکی از یاری‌دهندگان مواد معدنی و بسپاری هم به‌شمار می‌آید [۱۰].

در سال‌های اخیر، مقالاتی پیرامون بررسی گرافن و فوتوکاتالیست‌ها ارائه شده است؛ به این ترتیب، که زو<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۱۰ روش‌های سنتز، خواص و کاربردهای گرافن و گرافن اکسید را

2. Machado  
3. Serp  
4. Wei  
5. Adán-Más  
6. Gerven

1. Zhu

همین ترتیب، OH رادیکالی می‌تواند با گونه گیرنده الکترون ترکیب شود؛ و الکترون نیز وارد یک مولکول گیرنده می‌شود. وقتی آب اکسید می‌شود، واکنش‌های بعدی می‌توانند ترکیبات آلی را اکسید کنند [۲۴ و ۲۵]:



در واقع، OH رادیکالی، الکترون مورد نیاز را از نزدیکترین ماده آلی موجود در پیرامون خود، که همان آلاینده‌های درون فضاست، تأمین می‌کند و با تجزیه آن‌ها پایدار می‌شود [۲۵]. الکترون‌های نوار رسانش احیا کننده‌های خوبی‌اند. اکثر واکنش‌های تخریب نوری مواد آلی از قدرت اکسید کننده حفره‌ها به طور مستقیم یا نامستقیم استفاده می‌کنند. برای جلوگیری از انباشت بار باید گونه‌های کاهش‌پذیر برای واکنش با الکترون‌ها فراهم آید [۵].

با این حال، واکنش‌های دیگری نیز بر اثر انتقال جفت الکترون - حفره انجام می‌شود؛ مثلاً، الکترون و حفره می‌توانند با هم ترکیب شوند و انرژی گرمایی ایجاد کنند. اگر الکترون با یک مولکول اکسیژن ترکیب شود، به تشکیل رادیکال پراکسید می‌انجامد. زمانی که با یک یون فلزی ترکیب شود، این یون می‌تواند به حالت پایین‌تر احیاء شود و روی سطح کاتالیست بنشیند. اگر این گونه‌ها روی یک سطح جذب شوند، فرایند انتقال الکترون بسیار کارآمدتر خواهد شد [۲۴]. رفتارهای کاتالیستی مواد تنها به جنس ماده بستگی ندارد، بلکه به ابعاد آن نیز وابسته است. محدودیت کوانتومی و پدیده‌های سطحی مبتنی بر اندازه ذرات، می‌توانند خواص مواد در مقیاس نانو را تعیین کنند [۲۶]. انواع مختلف فوتوکاتالیستهای

(مانند ZnO, WO<sub>3</sub>, CdS, Bi<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, BiOCl و جز آنها) می‌توانند به عنوان فوتوکاتالیست برای تبدیلات شیمیایی متأثر از تابش نور به علت ساختار الکترونیکی منحصربه‌فردشان، متشکل از نوار ظرفیت پر و نوار رسانش خالی، عمل کنند [۱۶].

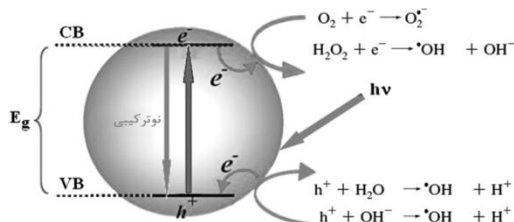
فوتوکاتالیست، کاتالیست فوتوشیمیایی نیز نامیده می‌شود [۱۹]. کلروفیل (سبزینه) در گیاهان مشابه کاتالیزورهای نوری عمل می‌کند. در مقایسه با فوتوستنز (نورساخت) که در آن کلروفیل نور خورشید را جذب و توسط آب و کربن‌دی‌اکسید، اکسیژن و گلوکز تولید می‌کند، در فرایند فوتوکاتالیستی مواد آلی در حضور نور، آب و کاتالیزور به کربن‌دی‌اکسید و آب تبدیل می‌شود [۲۰]. فوتوکاتالیست‌ها که عمدتاً اکسیدهای جامد نیم‌رسانا هستند، بر اثر تابش نوری با انرژی کافی، فعال می‌شوند [۲۱]. این ترکیبات با تجزیه آلاینده یا تبدیل آن به موادی کمتر زیانبار، در حضور نور فرابنفش یا نوری نزدیک به طیف فرابنفش، آلاینده‌ها را از بین می‌برند. به علاوه، این فرایند می‌تواند در فشار جوئی و در دمای اتاق یا نزدیک به آن به کار گرفته شوند [۲۲].

نیم‌رسانا دارای دو نوار ظرفیت (پر از الکترون) و نوار رسانش (خالی از الکترون) است و بین این دو نوار فاصله‌ای خاص (گاف انرژی) قرار دارد. وقتی انرژی فوتون با گاف انرژی نیم‌رسانا برابر یا از آن بیشتر شود، می‌تواند یک الکترون را از نوار ظرفیت برانگیزد و به نوار رسانش برساند. این عمل به تشکیل یک فضای خالی برای الکترون می‌انجامد که بار مثبت دارد و حفره (h<sup>+</sup>) نامیده می‌شود. این حفره در نوار ظرفیت تشکیل می‌شود و رابطه (۱) برای آن برقرار است:



در این حالت لایه رسانش الکترون دار خواهد شد. الکترون نیم‌رسانا به یک ترکیب جاذبی منتقل می‌شود [۲۳ و ۲۴]. عمر جفت الکترون - حفره تنها چند نانوثانیه است. اما همین زمان کوتاه برای انجام واکنش‌های اکسایش - احیاء کافی است [۲۴]. حفره مثبت می‌تواند به طور مستقیم آلاینده‌ها را اکسید کند [۵]. حفره مثبت ایجاد شده برای خنثی شدن نیاز به یک تک الکترون دارد که الکترون مورد نیاز خود را از OH<sup>-</sup> موجود در فضا تأمین می‌کند و خنثی می‌شود و OH<sup>-</sup> به یک OH رادیکالی تبدیل می‌شود که بسیار اکسنده و ناپایدار است و برای پایداری نیاز به الکترون دارد. به

(الکترون بخش) باید بالاتر (منفی تر) از مکان نوار ظرفیت نیمرسانا باشد تا بتواند الکترون را به مکان خالی حفره منتقل کند [۲۶]. نیمرساناها می‌توانند به عنوان حساس‌کننده برای فرایندهای ردوکس ناشی از تابش نور، به علت ساختار الکترونی اتم‌های فلزی در ترکیب شیمیایی عمل کنند. انواع گوناگون و مشخصه‌های مواد نیمرسانا را در جدول (۱) درج کرده‌ایم [۵].



شکل ۱. سازوکار کلی فوتوکاتالیست‌ها [۵].

جدول ۱. انواع مواد نیمرسانا و مشخصه‌های آنها [۵].

نوار گاف انرژی (eV)	نیمرسانا
۵/۴	الماس
۳/۰ - ۳/۲	TiO <sub>2</sub>
۲/۷	WO <sub>3</sub>
۳/۲	ZnO
۳/۵	SnO <sub>2</sub>
۳/۴	SrTiO <sub>3</sub>
۲/۲	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۲/۴	CdS
۳/۷	ZnS
۱/۷	CdSe
۲/۳	GaP
۱/۴	GaAs
۳	SiC

### ۳. گرافن

کربن، ششمین عنصر جدول تناوبی و نخستین عنصر از گروه ۴ (IV A) است. الماس و گرافیت رایج‌ترین آلوتروپ‌های کربن‌اند که، به ترتیب، به علت سختی و نرمی، کاربردهای گوناگونی

نیمرسانا برای سنتز کامپوزیت‌های مبتنی بر پایه گرافن و یا GO عامل‌دار به کار گرفته شده‌اند. این فوتوکاتالیست‌ها عمدتاً شامل اکسیدهای فلزی (مانند TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, ZnO<sub>2</sub> و MnO<sub>2</sub>)، نمک‌ها (مانند ZnS, CdS, CdSe, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, BiVO<sub>4</sub>, InNbO<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>)، بسیاری فلزی آزاد (مانند کربن نیتريد گرافیتی) و نقره/نقره هالید (Ag/AgBr و Ag/AgCl) هستند [۱۶].

فوتوکاتالیست‌ها برای زدایش آلودگی‌های شیمیایی ابزارهای بسیار مناسبی به‌شمار می‌آیند، با این حال می‌توان کارایی آنها را بهبود بخشید. به منظور بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی فوتوکاتالیست‌ها، سه راهبرد عمده برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی در دست است: گسترش طول موج برانگیختگی از طریق حساس کردن با نور؛ کاهش نوترکیبی حامل‌های بار؛ و بهبود کیفیت مکان‌های فعال سطح برای افزایش واکنش‌های جذب [۲۶ و ۱۵].

طی دهه گذشته، راهبردهای مختلفی از طریق طراحی بافت مناسب، وارد کردن ناخالصی، بارگذاری فلز نجیب، و تشکیل کامپوزیت‌های نیمرسانا برای بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی فوتوکاتالیست‌های نیمرسانا به کار برده شده است. بخصوص، تلاش‌های متعددی برای ترکیب گرافن با فوتوکاتالیست‌های نیمرسانا برای ارتقای عملکرد فوتوکاتالیستی صورت گرفته است [۱۶]. بیشتر آلاینده‌های آلی می‌توانند به طور کلی از طریق نانو مواد نیمرسانایی مانند نانو مواد TiO<sub>2</sub> دارای حوزه‌های توخالی مزوپروس، آرایه‌های نانورشته‌ای، نانو ساختارهای دندردی، ZnO, SnO<sub>2</sub>, ZnO, SrTiO<sub>3</sub>, CdS, MoS<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و WO<sub>3</sub> نابود شوند. در غیاب مواد مناسب که با الکترون و حفره واکنش می‌دهند، انرژی ذخیره شده در حدود چند نانو ثانیه به واسطه نوترکیبی فروپاشیده می‌شود. با این حال الکترون‌ها و حفره‌ها به سطح نیمرسانای بدون نوترکیبی مهاجرت می‌کنند. در شکل (۱) سازوکار کلی فوتوکاتالیست‌ها را مشاهده می‌کنید [۵].

توانایی نیمرسانا برای اینکه الکترون خود را بر اثر تابش نور به مواد جذب شده روی سطح منتقل کند، به ترازهای انرژی نیمرسانا و پتانسیل اکسایش - کاهش ماده جذب شده بستگی دارد. سطح پتانسیل نسبی مواد گیرنده باید از لحاظ ترمودینامیکی پایین‌تر از پتانسیل نوار رسانش نیمرسانا باشد. سطح پتانسیل بخشنده

ظرفیت و رسانشی به هم می‌رسند. این پدیده، گرافن را یک ماده غیر عادی تبدیل کرده است که مانند فلز یا نیم‌رسانا رفتار نمی‌کند [۲۷]. رویارویی با مشکلات ناشی از فقدان یک گاف در گرافن می‌تواند از طریق گسترش نوار گاف با جفت شدگی گرافن و یک بستر حل شود. علاوه بر این، وجود اکسیدها می‌تواند خواص گرافن، جذب و واجذب مؤثر مولکولها، و بنابراین واکنش‌های شیمیایی را تغییر دهد. این امر می‌تواند منجر به بهبود خواص کاتالیستی گرافن از طریق عامل دار شدن بشود [۱۳].

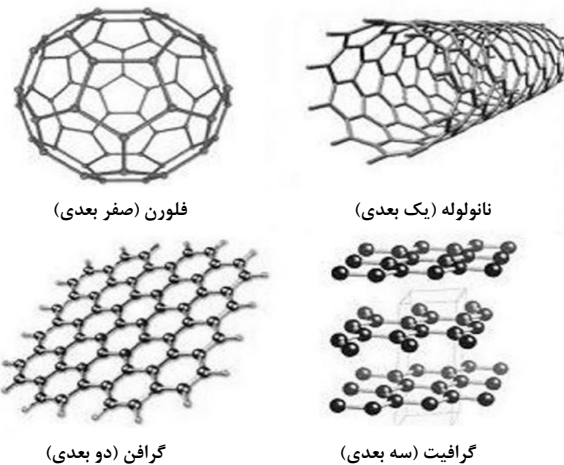
گرافن خواص فیزیکی عجیبی بروز می‌دهد که قبلاً در مقیاس نانو مشاهده نشده بود. مشاهده اثر کوانتومی هال<sup>۱</sup> در دمای اتاق، تحرک الکترونی پر دامنه و انتقال پرتابه‌ای<sup>۲</sup>، مسیر پویا آزاد الکترونی طولانی، انعطاف‌پذیری زیاد [۲۷]، مدول یانگ زیاد (حدود ۱۱۰۰ گیگاپاسکال)، مقاومت زیاد در برابر شکست (۱۲۵ GPa)، رسانایی گرمایی زیاد (حدود ۵۰۰۰ W/mK)، رسانایی الکتریکی زیاد ( $200000 \text{ Vs/cm}^2$ ) [۲۹]، انتقال نوری ۹۷/۷٪ [۱۵] و مساحت سطحی ویژه وسیع (مقدار محاسبه شده:  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ) از خواص برجسته گرافن‌اند که تاکنون گزارش شده‌اند [۲۹].

اخیراً، فوتوکاتالیست‌های نیم‌رسانای مبتنی بر پایه گرافن عامل‌دار (به عنوان بستر فوتوکاتالیست) به اعتبار خواص یادشده توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱۵ و ۱۶]. گرافن، غالباً از طریق تعدادی لایه‌های انباشته تک لایه، کم لایه (۱۰-۲) و چند لایه طبقه‌بندی شده است [۳۰]. استفاده از صفحات گرافن تک لایه نه تنها می‌تواند یک پشتیبان فوتوکاتالیست دو بعدی با کیفیت بالا باشد، بلکه یک مدار جریان دو بعدی با پتانسیل چشمگیر برای مهار کامل خواص ردوکس و الکتریکی آنها را می‌تواند فراهم آورد [۱۵].

گرافن، در حکم یک ماده کربنی جدید، در دانش‌های بنیادی و نیز در کاربردهای بالقوه در نمایشگرهای دیجیتالی، حسگرها، آبر خازن‌ها، سلول‌های خورشیدی، الکترودهای شفاف، نانوکامپوزیت‌ها و ترانزیستورهای با اثر میدانی علائق فزاینده‌ای را دامن زده و به خاطر عامل‌دار شدن و گرایش به پوشش‌دهی اسپین ناحیه بزرگ آماده است [۳۲ و ۳۰]. امروزه، گرافن می‌تواند در مقادیر بزرگ از طریق احیای گرمایی، شیمیایی و انحلال گرمایی گرافن اکسید تهیه شود. این روش‌های چند منظوره، قابل سنجش و برای کاربردهای متنوع وسیعی مناسب‌اند [۳۳].

کربن می‌تواند به صورت زنجیره‌های دراز درآید که به آن زنجیره‌ای شدن می‌گویند؛ این فرایند به تشکیل ترکیبات آلی گوناگونی منجر می‌شود، که زیست‌مولکول‌ها را نیز دربر می‌گیرد. اندازه کوچک و ساختار الکترونیکی کربن، آن را به عنصری ویژه با قابلیت تولید ساختارهای چند بعدی با خواص جالب توجه تبدیل کرده است [۲۷]. نانو مواد کربن‌دار خواص و ساختارهای منحصر به فردی دارند که می‌توانند مشخصه‌های چشمگیری به فوتوکاتالیستها اضافه کنند. گرافن به عنوان بیشترین مواد کربنی که اخیراً کشف شده‌اند، توجه پرمانه‌ای به سوی خود جلب کرده است [۱۵].

گرافن یک آلوتروپ دو بعدی با ضخامت یک اتم کربن [۲۷] با هیبریدشدگی  $SP^2$  [۲۸] است که در شبکه‌ای شش ضلعی به هم متصل شده‌اند [۲۹]، طول پیوند کربن-کربن  $0.142$  نانومتر است [۳۰]. آرایش ساختمانی اتم‌های کربن در صفحه گرافن و پیوندهای کووالانسی قوی بین آنها، خواص مکانیکی و گرمایی نامعمولی را فراهم می‌آورد [۲۸]. گرافن، بلوک‌های ساختمانی پایه‌ای از مواد گرافیتی برای همه ابعاد را تشکیل می‌دهد که می‌تواند به فلورن صفر بعدی، نانو لوله یک بعدی و گرافیت سه بعدی خلاصه شود (شکل (۲)) [۳۰].



شکل ۲. شکلهای گوناگون کربنی [۳۱].

این ماده، از جمله قویترین موادی است که تاکنون اندازه گیری شده است. خواص نانو لوله‌های کربنی ناشی از وجود صفحات گرافن است. یک صفحه محدود گرافن کامل نمایانگر یک نوار گاف الکترونیکی صفر با الکترون‌هایی با آثار جرمی صفر است، در جایی که نوارهای

1. Hall effect  
2. Ballistic

در واقع، گرافن اکسید که به طور شیمیایی تابعی از گرافن است، در حلالها قابلیت انحلال بالایی دارد و بنابراین زمینه‌های مختلفی را برای ساخت کامپوزیت‌های هیبریدی بر پایه گرافن اکسید فراهم می‌کند [۳۵]. گرافن اکسید را می‌توان با غلظتی حدود ۰/۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر به طور مستقیم در حلالهای قطبی مانند اتیلن گلیکول، DMF، NMP و THF پخش کرد. تغییر شیمیایی ورقه‌های گرافن اکسید با مولکولهای آلی به تولید سوسپانسیونهای همگن درحلالهای آلی منجر می‌شود. واکنش گرافن اکسید با گروههای ایزوسیانات نیز ورقه‌های گرافن اکسید تغییر یافته با ایزوسیانات را پدید می‌آورد که در حلالهای آلی قطبی به خوبی پخش می‌شوند. تصور بر این است که طی واکنش ایزوسیانات با گروههای هیدروکسیل و کربوکسیل، گروههای عاملی کاربامات و آمید تولید می‌شوند [۲۹]. وجود کربوکسیل و اپوکسیدها، گرافن اکسید با قابلیت سوسپانسیونی در هر دو حلال قطبی و غیر قطبی را تولید می‌کند که برای بارگذاری یکنواخت کاتالیست‌ها روی بسترهای دو بعدی ضروری است [۱۵]. نانو ذرات اکسید فلز می‌تواند روی صفحات گرافن اکسید از طریق گروههای عاملی اکسیژن‌دار بسیاری که روی صفحات GO وجود دارند، تثبیت شود. علاوه بر این، گرافن اکسید خود به عنوان یک فوتوکاتالیست عمل می‌کند [۹].

هیبریدهای جدید مبتنی بر پایه گرافن اکسید با نانو ذرات فلز و اکسید فلز چون Pt، Au، Ag، TiO<sub>2</sub>، ZnO، Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> کاربردهای بالقوه‌ای را در نواحی نوری، الکترونیکی، کاتالیستی و حسگرها نشان می‌دهند. در بین اینها، ساخت کاتالیستهای هیبریدی بر پایه گرافن اکسید، بخصوص آنها که برای تخریب نوری آلاینده‌های آلی به کار می‌روند، در حال حاضر از بیشترین اهمیت برخوردارند [۳۵].

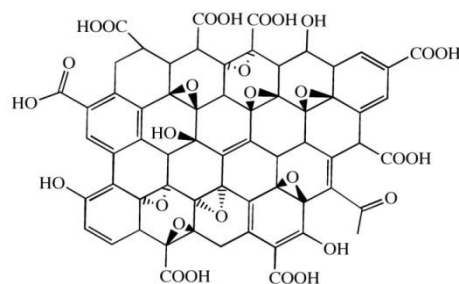
گرافن اکسید به عنوان یک نانو صفحه دو بعدی جدید، خواص گرمایی، مکانیکی و الکتریکی شگفتی دارد [۹]. اما، اثر مثبت نیرومندی را در پراکندگی و تثبیت نانوبلورهای فوتوکاتالیستی بدون مطرح کردن روآورهای آلی بروز می‌دهد. تمام این نمونه‌ها نظیر خواص الکترونیکی منحصربه‌فرد، ناحیه سطح ویژه به شدت بالا و سیستم آروماتیکی مزدوج موضعی گرافن اکسید، موارد مطلوبی برای ساخت پیش برنده یا حامل کاتالیست به‌شمار می‌آیند [۳۵]. گروههای عاملی روی گرافن اکسید می‌توانند به طور برگشت‌پذیری از طریق روشهای شیمیایی، فوتوشیمیایی، فوتوگرمایی و احیای سونوشیمیایی به گرافن کاهش یابند [۳۰].

برای بهره‌برداری از خواص گرافن، کاربردهای بالقوه‌ای در حال بروز و ظهورند. یک نمونه آن الکترودهای نوری و دستگاههای پلاسمایی است که بر اساس خواص نوری و الکترونیکی آن استوار است. خواص نوری و الکتریکی هر دو از مهم‌ترین پیشرفتهای نوین برای فوتوکاتالیست به حساب می‌آیند [۱۳].

در حال حاضر، جذاب‌ترین جنبه فرایندهای پس از تولید گرافن ایجاد یک نوار گاف تنظیم‌پذیر درون صفحه‌های گرافن اولیه است. بیشتر فرایندهای پس از تولید که تاکنون در تحقیقات گرافن به کار رفته‌اند، بر مبنای ماهیت فیزیکی آن استوار بوده‌اند، زیرا سطح گرافن نسبتاً خنثی است. برش صفحه‌های گرافن به شکل نانو تراشه و قرار دادن یا قرار ندادن گرافن بر روی سطوح مختلف سازه‌ها را می‌توان به عنوان یک فرایند فیزیکی توصیف کرد که در حین آن پیوندهای موجود در ساختار گرافن سالم می‌مانند [۲۷].

#### ۴. گرافن اکسید<sup>۱</sup>

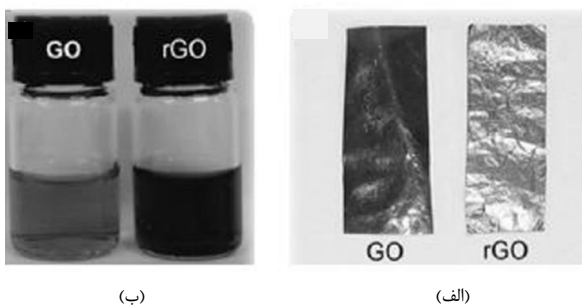
مشترک اصلی گرافن، گرافن اکسید است که می‌تواند به طور مستقیم از گرافیت اکسید سنتز شود. گرافن اکسید که در شکل (۳) آن را مشاهده می‌کنید، حاوی گروههای عاملی اکسیژن‌دار هیدروکسیل، اپوکسی، کربونیل و کربوکسیل در کربن SP<sup>3</sup> است که روی سطح صفحات گرافن لایه لایه شده ظاهر شده و نیز با خواص گرافن اولیه متفاوت است. گروههای عاملی معمولاً نقطه شروع واکنشهای شیمیایی به سمت گرافن عامل‌دار شده‌اند، که این گروههای حاوی اکسیژن، گرافن با سرشت آبدوستی و واکنش شیمیایی را فراهم می‌آورند. در واقع، حضور گروههای عامل‌دار اکسیژن روی GO پتانسیل چشمگیری در ساخت کامپوزیتهای مختلف بر مبنای گرافن به وجود آورده است [۳۰ و ۱۳].



شکل ۳. ساختار شیمیایی گرافن اکسید (GO) [۳۴].

1. GO

هیدروکینون و سدیم بوروهیدرید)، روشهای گرمایی و روشهایی که در آنها از تابش فرابنفش استفاده می‌شود، به تولید مشتقات شیمیایی گرافن<sup>۲</sup> می‌انجامد که رسانای الکتریکی‌اند. گرافن و گرافن تغییر یافته شیمیایی، یا به بیان دیگر، مشتقات شیمیایی گرافن، برای کاربردهای مختلفی چون مواد ذخیره‌کننده انرژی، مواد شبه کاغذ، کامپوزیت‌های بسیاری، ابزارهای بلور مایع و نوسانگرهای مکانیکی گزینه‌های بسیار مناسبی به شمار می‌روند. در شکل (۴)، به ترتیب، فیلم‌ها و نیز محلولهای گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش یافته را مشاهده می‌کنید.



شکل ۴. (الف) فیلم GO و rGO (ب) محلول GO و rGO [۳۶].

احیای سوسپانسیون آبی گرافن اکسید با استفاده از هیدرازین در pH حالت سوسپانسیونی، به تولید ورقه‌های مجتمع گرافنی می‌انجامد و پس از خشک شدن، پودر سیاهی بر جای می‌گذارد که رسانای الکتریکی است (رسانایی حدود ۲۰۰ S/m). تجزیه عنصری (نسبت کربن به اکسیژن حدود ۱۰) گرافن اکسید احیا شده با استفاده از روش احتراق، حضور مقادیر زیادی از اکسیژن را آشکار کرد که نشان می‌دهد گرافن اکسید احیا شده شبیه گرافن خالص نیست. محاسبات نظری احیای گرافن اکسید (مدل به کار رفته برای گرافن اکسید، حاوی گروههای هیدروکسیل و اپوکسید)، نشان داد که احیای سطح گرافن اکسید به میزان کمتر از ۶/۲۵٪ (نسبت اتمی C/O معادل ۱۶) می‌تواند از نظر حذف گروههای هیدروکسیل دشوار باشد [۲۹]. برخلاف گرافن که آب گریز است، هم گرافن اکسید و هم گرافن اکسید احیا شده می‌توانند به شکل تثبیت شده در آب برای تشکیل کلئیدهای پایدار با استفاده از تثبیت الکترواستاتیکی بدون نیاز به تثبیت‌کننده‌های خارجی به کار روند.

اندازه‌گیری بار سطحی (پتانسیل زتا) ورقه‌های گرافن اکسید نشان می‌دهد که این صفحات درون آب دارای بار منفی‌اند و به همین دلیل، ممکن است رانش الکتروستاتیکی میان صفحات گرافن اکسیدی دارای بار منفی، موجب ایجاد سوسپانسیون آبی پایداری از آنها شود [۲۹].

گرافن اکسید واجد برخی خواص جالب دیگری نیز هست. دوگانه دوستی به‌علت گروه‌های انتهایی که آن را نسبت به آب نفوذپذیر می‌کند و در آب تقریباً تک فاز است. گرافن اکسید تک لایه یک مقدار مدول یانگ کمتر از گرافن اولیه با مقدار تقریباً ۲۰۷ GPa دارد و در ضخامت متوسط ۰/۷ نانومتر مقدار آن بین ۳۹/۷-۷۶/۸ MPa است. علاوه بر این، ماده‌ای عایق است، اما از طریق فرایند کنترل شده دی‌اکسایش، مواد فعال را می‌توان به طور شیمیایی و نوری تولید و به یک نمونه شفاف و رسانا تبدیل کرد. یکی از خواص جالب در مواد فوتوکاتالیزوری، خاصیت فوتولومینسانس (نور درخشانی) است. در گرافن اکسید، به‌جای فلوتورسانسی انتقالهای لبه نوار (این مورد در نیمرساناها صادق است)، نوترکیبی اکسایتون<sup>۱</sup> موضعی در حالت‌های الکترونی با پیکربندی‌های مختلف مقدور است. مزایای این اثر، انتقال سریع الکترون، نوترکیبی کمتر، و پراکندگی نور بیشتر است که بازده کلی کاتالیزور را افزایش می‌دهد. بنابراین، از طریق کنترل ضخامت فیلم و زمان قرار گرفتن در معرض نور فرابنفش، خواص فوتوالکتروشیمیایی گرافن اکسید می‌تواند تنظیم شود.

همچنین، باید گفت که گرافن اکسید به عنوان نیمرسانای نوع P عمل می‌کند. بنابراین، وقتی تحت تابش قرار می‌گیرد، حفره‌ها برای رفتن به لایه گرافن اکسید گرایش می‌یابند و در حالی که الکترونها به سطح رانده می‌شوند، جریان نوری کاتدی تولید می‌شود. الکترونها از طریق ذرات آب که روی سطح الکتروود جذب شده‌اند، تسخیر می‌شوند و پس از واکنش، هیدروژن تولید می‌کنند. نتیجه حاصل از طریق فرابنفش به رفتار گروههای اکسیژن و تغییر آنها در محتوا مربوط می‌شود. قابل توجه است که نوار گاف نوری GO حدود ۳/۰۶ الکترون ولت است و ضخامت فیلم تقریباً هیچ اثری بر نوار نوری گرافن اکسید ندارد [۱۳].

احیای گرافن اکسید با استفاده از روشهای شیمیایی (بهره‌گیری از ترکیبات احیاکننده‌ای چون هیدرازین، دی متیل هیدرازین،

سطوح مختلف‌اند. برودی و استادنمایر ترکیبی از پتاسیم کلرات و نیتریک اسید را برای گرافیت اکسید به کار می‌گیرند و روش هامرز شامل ترتمان گرافیت با پتاسیم پرمنگنات و سولفوریک اسید است [۱۱].

## ۶. کاربردها

در سالهای اخیر فوتوکاتالیستهای نیمرسانای واسطه، به علت امکان بالقوه آنها در کاربردهای مربوط به انرژی و محیط زیست توجه محافل جهانی را به خود جلب کرده‌اند. فوتوکاتالیست‌ها نقش مهمی در حل و فصل بسیاری از چالشهای جدی زیست محیطی و آلودگی ایفا می‌کنند.

با این حال، سرعت نوترکیبی سریع جفت الکترون - حفره‌های تولید شده ناشی از تابش نور در مواد فوتوکاتالیستی، به بازده پایین آن می‌انجامد. بنابراین، کاربردهای عملی آن محدود می‌شود. توقیف نوترکیبی حاملهای بار راهی برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی فوتوکاتالیستهای نیمرساناست. به علاوه، آلاینده و افزودن جاذب‌ها، یعنی مواد ترکیبی کربن - نیمرسانا، دسته جدیدی از فوتوکاتالیستها هستند که اخیراً توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. کامپوزیت‌ها که ترکیب کربن و فوتوکاتالیستهای نیمرسانا، می‌توانند به طور بالقوه بازده مطلوبی را برای جداسازی جفت‌های الکترون حفره عرضه کنند.

فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر گرافن کاربردهای چشمگیری را بروز داده‌اند که مهم‌ترین آنها عبارتند از: تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی<sup>۵</sup> به گونه‌های شیمیایی سازگار با محیط زیست، تولید هیدروژن از شکافت فوتوکاتالیستی آب<sup>۶</sup>، کاهش فوتوکاتالیستی CO<sub>2</sub><sup>۷</sup> و ضد عفونی کردن فوتوکاتالیستی<sup>۸</sup> [۱۶ و ۱۵]. در این بخش کاربردهای اصلی فوتوکاتالیستهای نیمرسانا به اختصار خواهد شد.

## ۶-۱ تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی

در سالهای اخیر برای حل مسائل آلودگی گسترده فاضلاب صنایع کشاورزی و شهری با آلاینده‌های آلی و مقاوم زیستی، تلاش زیادی

به بیانی مختصر، گرافن و گرافن اکسید از مساحت سطح وسیع، بستری عالی برای ذرات نیمرسانا، و خواص نوری و مکانیکی عالی برخوردارند. خواص شیمیایی و الکترونیکی نوری تفاوت اصلی بین دو ماده به‌شمار می‌آیند. گرافن دارای شفافیت و رسانایی عالی است، در حالی که گرافن اکسید عایق کدرتری است. با این حال، گرافن اکسید می‌تواند یا به طور شیمیایی عامل‌دار شود یا برای تولید گرافن اکسید احیاشده کاهش یابد. با این مواد می‌توان یک نوار گاف قابل تنظیم با سرعت نوترکیبی کم و پاسخ جریان نوری دامنه‌دار به‌دست آورد [۱۳].

## ۵. روش‌های سنتز گرافن و گرافن اکسید

سنتز گرافن می‌تواند به طور گسترده به روش‌های پایین به بالا (رسوب‌دهی شیمیایی بخار و رشد هم‌بافته روی SiC) و روش‌های بالا به پایین (لایه‌برداری مکانیکی، لایه‌برداری شیمیایی، لایه برداری حرارتی و رسوب دهی الکتروستاتیکی) صورت گیرد [۳۷ و ۱۶]. در روش‌های پایین به بالا، گرافن از اتم‌ها یا مولکولها، از طریق واکنش‌های شیمیایی سنتز می‌شود. این روشها عمدتاً به دلیل پیچیدگی، محدودیت بزرگ کردن اندازه و هزینه بالای بسترهای فلزی گرانبها به کار گرفته نمی‌شوند. تا امروز، گرافن با کیفیت بالا با ساختار مولکولی مشخص، معمولاً از طریق روش‌های بالا به پایین تهیه شده است. بخصوص، گسترده‌ترین روش به‌کار رفته، کاهش شیمیایی GO که معمولاً با روش هامرز<sup>۱</sup> انجام شده است [۱۶]. البته در این میان، سوسپانسیون مایع گرافن اکسید همراه با کاهش شیمیایی، لایه برداری فاز مایع رشد هم‌بافته با دفع حرارتی اتمهای سیلیس از سطح کاربید سیلیسیم<sup>۲</sup>، لایه‌برداری میکرومکانیکی گرافیت، رشد هم‌بافته با رسوب‌دهی شیمیایی بخار بر روی فلزهای انتقالی، رشد هم‌بافته روی سطوح عایق الکتریکی، سنتز حلالی - حرارتی، ایجاد سوسپانسیونهای کلوئیدی و نانولوله‌های کربنی جدا شده، روشهایی متداول برای سنتز گرافن به شمار می‌آیند [۲۹ و ۲۷]. به طور کلی، گرافن اکسید با روش‌های برودی<sup>۳</sup>، استادنمایر<sup>۴</sup> و هامرز یا از طریق اعمال برخی تغییرات در این روش‌ها، سنتز می‌شود. هر سه روش شامل اکسایش گرافیت به

5. Photocatalytic Decomposition of Organic Pollutants

6. Photocatalytic Splitting of H<sub>2</sub>O

7. Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub>

8. Photocatalytic Disinfection

1. Hummers

2. SiC

3. Brodie

4. Staudenmaier



فوتوکاتالیست مناسب و انرژی خورشیدی به عنوان یک رویکرد نویدبخش و جذاب برای تولید انرژی هیدروژنی، مورد توجه قرار گرفته است [۳۸].

تولید هیدروژن حاصل از شکافت فوتوکاتالیستی آب فرایندی جالب است، زیرا انرژی تجدیدپذیر، بدون تکیه بر سوخت‌های فسیلی و بدون انتشار  $\text{CO}_2$  تولید می‌کند. انرژی هیدروژن به عنوان یک سوخت پاک نامحدود در آینده به علت ظرفیت زیاد انرژی، زیست محیطی، و امکان بازیافت مورد توجه قرار گرفته است و می‌تواند در توسعه منابع انرژی آینده نقشی حیاتی بازی کند. با این‌که انواع مختلفی از فوتوکاتالیست‌های نیم‌رسانا برای کاتالیز تولید هیدروژن از آب گزارش شده است، ولی کاربردهای عملی این راهبرد به علت نوترکیبی سریع الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده بر اثر تابش نور در داخل فوتوکاتالیست، محدود شده است [۱۶ و ۱۵].

کاربردهای بالقوه فوتوکاتالیست‌های استوار بر پایه گرافن برای افزایش بازده تبدیل انرژی خورشیدی کشف شده است. با توجه به خواص الکترونیکی برتر و ساختار دو بعدی وسیع، گرافن نه فقط می‌تواند به عنوان یک حصر دو بعدی برای کاتالیست‌ها، بلکه یک پذیرنده الکترون کارآمد برای افزایش انتقال بار برانگیخته شده نوری و برای مهار واکنش برگشتی (شکل ۵) از طریق جداسازی مکانهای تولید هیدروژن و اکسیژن، برای بهبود فعالیت تولید  $\text{H}_2$  فوتوکاتالیستی عمل کند [۵۶ و ۳۸ و ۱۶].

به عمل آمده است. تکنیک‌های کاتالیستی مختلفی در حفاظت محیط زیست بکاربرده شده است. فوتوکاتالیست‌ها به دلیل کاربردهای زیست محیطی گسترده نظیر پاکسازی هوا، ضدعفونی کردن آب، بازسازی زباله‌های خطرناک و تصفیه آب توجه بسیاری را جلب کرده‌اند. فوتوکاتالیست‌های نیم‌رسانای مبتنی بر پایه گرافن به طور گسترده برای تخریب فوتوکاتالیستی ترکیبات آلی به کار گرفته شده‌اند. این کامپوزیت‌ها قابلیت گسترده جذب رنگ، برخورداری از طیف جذب نور وسیع، خواص انتقال و تفکیک بار گسترده‌ای را دارند [۱۶]. پس از برانگیختگی نوری، انواع مختلفی از رادیکالها (مانند  $\text{OH}^\cdot$  و  $\text{O}_2^\cdot$ ) یا گونه‌های میانی از فوتوکاتالیست‌های نیم‌رسانا حاصل می‌شود. در بین آنها رادیکالهای هیدروکسیل، عوامل اکسند قوی هستند که از قابلیت حمله به مولکولهای پیرامون سطح فوتوکاتالیست‌ها برخوردارند [۳۸ و ۱۵]. در جدول (۲) خلاصه‌ای از گزارش‌های اخیر مبنی بر تخریب فوتوکاتالیستی ترکیبات آلی با استفاده از فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر پایه گرافن درج شده است.

#### ۶-۲ تولید هیدروژن از شکافت فوتوکاتالیستی آب

تولید سوخت‌های شیمیایی از طریق تبدیل انرژی خورشیدی به عنوان یکی از راهبردهای مهم حل مشکل انرژی جهانی در نظر گرفته شده است. هیدروژن را یکی از سوخت‌های پاک نامحدود می‌دانند. تولید هیدروژن فوتوکاتالیستی با استفاده از یک

جدول ۲. خلاصه‌ای از گزارش‌های اخیر پیرامون فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر پایه گرافن برای تخریب آلاینده‌های آلی.

مرجع	آلاینده	فوتوکاتالیست	مرجع	آلاینده	فوتوکاتالیست
[۴۵]	MB	$\text{TiO}_2/\text{G}$	[۷]	MB-RhB	$\text{BiOBr}/\text{GO}$
[۴۶]	MO	$\text{TiO}_2/\text{GO}$	[۸]	MB	$\text{ZnO}/\text{G}$
[۴۷]	RhB	$\text{ZnO}/\text{G}$	[۹]	MB	$\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Rgo}$
[۴۸]	MB	$\text{ZnS}/\text{G}$	[۱۰]	MB-MO	$\text{rGO}/\text{ZnO NR}$
[۴۹]	RhB سبز مالاشیت	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$	[۱۹]	MB	$\text{ZnO NPs}/\text{rGO}$
[۵۰]	RhB	$\text{Au}/\text{G}$	[۳۹]	MB-MO-RhB	$\text{G-Ag}/\text{ZnO}$
[۵۱]	RhB	$\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{G}$	[۴۰]	MB	$\text{ZnO}/\text{rGO}$
[۵۲]	MB	$\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6/\text{G}$	[۴۱]	MB	$\text{ZnO}/\text{G}$
[۵۳]	MB	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{G}$	[۴۲]	MB	$\text{P25}/\text{GO}$
[۵۴]	MB	$\text{InNbO}_4/\text{G}$	[۴۳]	بنزن	$\text{P25}/\text{G}$
[۵۵]	RhB	$\text{CNTs}/\text{G}$	[۴۴]	RhB	$\text{TiO}_2/\text{G}$

می‌شود یکی از بهترین روش‌ها برای غلبه بر گرمایش زمین و بحران انرژی باشد. با این حال، به طور کلی گمان می‌شود که کاهش فوتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید فرایندی دشوارتر و پیچیده‌تر از تولید هیدروژن باشد. واضح است که حامل‌های بار تولید شده به واسطه تابش نور و واکنش‌های سطحی نقش خیلی مهمی را در افزایش بازده کلی برای کاهش نوری کربن‌دی‌اکسید ایفا می‌کنند [۶۷].

از جمله پژوهش‌هایی که در این زمینه انجام شده، می‌توان به GO-TiO<sub>2</sub> اشاره کرد که در آن تأثیر نقص ساختاری گرافن بر کاهش فوتوکاتالیستی CO<sub>2</sub> برای تولید سوخت خورشیدی مورد بررسی قرار گرفته است [۶۸]. همین‌طور، کامپوزیت GO-CdS نانو میله [۶۹]، کامپوزیت G-WO<sub>3</sub> [۷۰]، کمپلکس روتنیم سه هسته‌ای پلی آزین تثبیت شده بر اکسید گرافن [۷۱] و Cu-GO [۷۲] نیز پژوهش‌های دیگری‌اند که تا امروز برای کاهش فوتوکاتالیستی CO<sub>2</sub> بررسی شده‌اند.

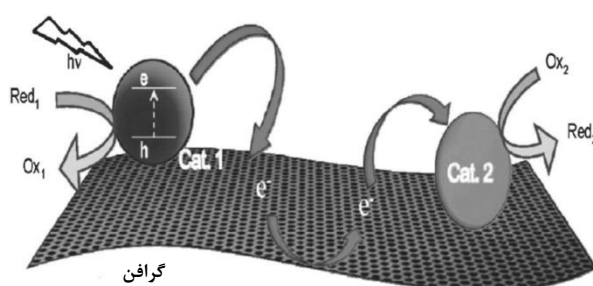
#### ۴-۶ خاصیت ضد عفونی‌کنندگی فوتوکاتالیستی

در دسترس بودن آب آشامیدنی یکی از مسائل بسیار حیاتی برای چگونگی و تداوم حیات آدمی است. بنابر برآوردها، حدود ۷۸۰ میلیون نفر مردم جهان به منبع آب آشامیدنی سالم دسترسی ندارند و بسیاری دیگر مجبورند بر منابعی که از لحاظ میکروبیولوژیکی ناسالم و غیرمطمئن‌اند، تکیه کنند. علاوه بر این، بازیافت آب و بازصرف آن در مناطق مختلف جهان خیلی مهم است و یکی از روش‌های پایدار برای ضد عفونی کردن آب به‌منظور بازصرف آب مورد نیاز است. یکی از روش‌های بالقوه برای افزایش بازده ضد عفونی‌سازی خورشیدی<sup>۱</sup> افزودن یک فوتوکاتالیست (مانند TiO<sub>2</sub>) است. فوتوکاتالیست‌های ناهمگن فقط از نور و یک نیم‌رسانا برای تولید گونه‌های اکسیژن فعال<sup>۲</sup> بهره می‌گیرند که می‌تواند باکتریها و طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های شیمیایی آب را غیر فعال کند [۷۳]. سازوکار ضد عفونی‌کنندگی فوتوکاتالیستی از این قرار است که جذب فوتون از انرژی خورشیدی، یک الکترون (e<sup>-</sup>) را تحریک می‌کند و به نوار رسانش می‌برد، یک حفره مثبت (h<sup>+</sup>) در نوار ظرفیت (رابطه ۸) نیم‌رسانایی چون تیتانیم دی‌اکسید ایجاد می‌شود.

1. SODIS  
2. ROS

GO فقط ممکن است در حکم یک فوتوکاتالیست نسل آینده به‌کار رود چون ویژگی‌های الکترونیکی تنظیم پذیر آن به کاربردهایش وابسته است. صفحات GO یک ناحیه در معرض نور بزرگ برای تماس گسترده با مولکولهای آب دارند. این خاصیت نقش مطلوبی از GO برای تولید H<sub>2</sub> ناشی از شکافت آب را نشان می‌دهد. GO با یک نوار گاف ۲/۴-۴/۳ یا ۳/۰۶ الکترون ولتی می‌تواند به عنوان یک فوتوکاتالیست برای تولید H<sub>2</sub> تحت تابش نور فرابنفش یا مرئی به‌کار گرفته شود [۵۷ و ۱۳].

در سالهای اخیر برای تولید هیدروژن از شکافت آب، فوتوکاتالیست‌های متعددی مبتنی بر گرافن گزارش شده است. از جمله، فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های G/TiO<sub>2</sub> تحت تابش نور فرابنفش- نور مرئی، (N-G)/CdS تحت تابش نور مرئی در  $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ ، که نتایج به‌دست آمده حاکی از آن است که این نانوکامپوزیت فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری از CdS خالص دارد، P25-RGO که به عنوان فوتوکاتالیست برای تولید هیدروژن از الکل و آب خالص به‌کار برده شده است، G/CdS که در آن نانو صفحات گرافن با خوشه‌هایی از CdS تزئین شده و کاربرد بالقوه مواد مبتنی بر گرافن در زمینه تبدیل انرژی را برجسته کرده است، و نیز فوتوکاتالیست‌های Cu/G/TiO<sub>2</sub>، P25/G.TiO<sub>2</sub>/GS و TiO<sub>2</sub>/MOS<sub>2</sub>/G و نمونه‌هایی از این دست به‌منظور تولید فوتوکاتالیستی هیدروژن از شکافت آب به کار رفته‌اند [۶۶-۵۸].



شکل ۵. تصویر شماتیک کاتالیست انتخابی در مکانهای مختلف روی گرافن به‌کار رفته به عنوان یک بستر رسانشی [۱۶].

#### ۳-۶ کاهش فوتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید

کاهش فوتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید به کمک انرژی خورشیدی توجه فزاینده‌ای را در سالهای اخیر جلب کرده است، که تصور

## مراجع

- [1] Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A., "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters", *J. Photochem. Photobiol., A*, 157, 111–116, (2003).
- [2] Khataee, A., Karimi, A., Soltani, R. D. C., Safarpour, M., Hanifehpour, Y., Joo, S. W., "Europium-doped ZnO as a visible light responsive nanocatalyst: Sonochemical synthesis, characterization and response surface modeling of photocatalytic process", *Appl. Catal., A*, 488, 160–170, (2014).
- [3] Mekasuwandumrong, O., Pawinrat, P., Prasertdam, P., Panpranot, J., "Effect of synthesis conditions an annealing post - treatment on the photocatalytic activities of ZnO nanoparticles in the degradation of methylene blue dye", *Chem. Eng. J.*, 164, 77-84, (2010).
- [4] Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., Saint, C., "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review", *Water Res.*, 44, 2997-3027, (2010).
- [5] Khataee, A., Fathinia, M., "Recent Advances in Photocatalytic Processes by Nanomaterials", Chapter 11, Elsevier, 267–288, (2013).
- [6] Soltani, R. D. C., Rezaee, A., Khataee, A., Safari, M., "Photocatalytic process by immobilized carbon black/ZnO nanocomposite for dye removal from aqueous medium: Optimization by response surface methodology", *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 1861–1868, (2014).
- [7] Vadivel, S., Vanitha, M., Muthukrishnaraj, A., Balasubramanian, N., "Graphene oxide–BiOBr composite material as highly efficient photocatalyst for degradation of methylene blue and rhodamine-B dyes", *J. Water Process Eng.*, 1, 17–26, (2014).
- [8] Fan, H., Zhao, X., Yang, J., Shan, X., Yang, L., Zhang, Y., Li, X., Gao, M., "ZnO–graphene composite for photocatalytic degradation of methylene blue dye", *Catal. Commun.*, 29, 29–34, (2012).
- [9] Raghavan, N., Thangavel, S., Venugopal, G., "Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by reduced graphene-oxide/titanium dioxide/zinc oxide ternary nanocomposites", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 30, 321–329, (2015).
- [10] Nipane, S. V., Korake, P. V., Gokavi, G. S., "Graphene-zinc oxide Nanorod nanocomposite as photocatalyst for Enhanced degradation of Dyes under UV light irradiation", *Ceram. Int.*, 41, 4549–4557, (2015).
- [11] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., Ruoff, R. S., "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications", *Adv. Mater.*, 22, 3906–3924, (2010).



$\text{H}_2\text{O}$  اکسید شده به وسیله  $h\nu_{\text{VB}}^+$ ،  $\text{H}^+$  و  $\text{OH}^{\cdot}$  رادیکالی تولید می‌کند (رابطه ۹). حفره مثبت تولید شده به وسیله نور، از طریق جذب سطحی  $\text{H}_2\text{O}$  در دام می‌افتد. سپس رادیکال‌های هیدروکسیل می‌توانند گونه‌های آلی را به مولکول‌های ساده‌تر یا به طور کامل به کربن‌دی‌اکسید و آب اکسید کنند. علاوه بر رادیکال‌های هیدروکسیل، دیگر گونه‌های اکسند نظیر آنیونهای سوپراکسید و تک اکسیژن، به همین ترتیب می‌توانند ایجاد شوند [۷۴].

یکی از روشهای جالب برای بهبود بازده فوتوکاتالیستی، ساخت کامپوزیت تیتانیم دی‌اکسید با گرافن است. به‌کارگیری گرافن به عنوان یک بستر دو بعدی برای محکم شدن نانو ذرات کاتالیست و تسهیل انتقال الکترونی، فرصت‌های جدیدی را برای طراحی کاتالیست‌های نسل آینده ایجاد می‌کند [۷۳].

از جمله ترکیباتی که اخیراً مورد بررسی قرار گرفته‌اند می‌توان به  $\text{Ag/TiO}_2/\text{GO}$  [۷۶]،  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{RGO}$  [۷۵]،  $\text{CdS/GO}$  [۷۷] و  $\text{Ag/ZnO/GO}$  [۷۸] اشاره کرد.

## ۷. نتیجه‌گیری کلی

گرافن همراه با مشتقات آن، به سبب برخورداری از مساحت سطح گسترده، خواص الکتریکی، حرارتی، مکانیکی و نوری عالی، و بسیاری خواص منحصربه‌فرد دیگر، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده است. با این مواد، یک نوار گاف قابل تنظیم با سرعت نوترکیبی پایین و پاسخ جریان نوری بالا می‌توان به‌دست آورد. فوتوکاتالیست‌های نیم‌رسانای مبتنی بر گرافن کاربردهای بالقوه‌ای در زمینه تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی، تولید هیدروژن از شکافت فوتوکاتالیستی آب، کاهش فوتوکاتالیستی  $\text{CO}_2$  و ضدعفونی فوتوکاتالیستی را شامل می‌شوند. از طریق اتصال گرافن با نانو ساختارهای فلزی و نیم‌رساناهای مناسب، امکان طراحی سیستم‌های فوتوکاتالیستی نسل آینده فراهم می‌شود.

- [12] Machado, B. F., Serp, P., "Graphene-based materials for catalysis", *Catal. Sci. Technol.*, 2, 54–75, (2012).
- [13] Adán-Más, A., Wei, D., "Photoelectrochemical Properties of Graphene and Its Derivatives", *Nanomaterials, Review*, 3, 325-356, (2013).
- [14] Gerven, T. V., Mul, G., Moulijn, J., Stankiewicz, A., "A review of intensification of photocatalytic processes", *Chem. Eng. Process.*, 46, 781–789, (2007).
- [15] An, X., Yu, J. C., "Graphene-based photocatalytic composites", *RSC Adv.*, 1, 1426–1434, (2011).
- [16] Xiang, Q., Yu, J., Jaroniec, M., "Graphene-based semiconductor photocatalysts", *Chem. Soc. Rev.*, 41, 782–796, (2012).
- [17] Umar, M., Aziz, H. A., "Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water", INTECH Open Access Publisher, Chapter 8, 194-208, (2013).
- [18] Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A., "TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, 8269–8285, (2005).
- [19] Azarang, M., Shuhaimi, A., Yousefi, R., Golsheikh, A. M., Sookhajian, M., "Synthesis and characterization of ZnO NPs/reduced graphene oxide nanocomposite prepared in gelatin medium as highly efficient photo-degradation of MB", *Ceram. Int.*, 40, 10217–10221, (2014).
- [20] Soltaninezhad, M., Aminifar, A., "Study Nanostructures of Semiconductor Zinc Oxide (ZnO) as a Photocatalyst for the Degradation of Organic Pollutants", *Int. J. Nano Dimens.*, 2, 137-145, (2011).
- [21] Zhang, M., Sheng, G., Fu, J., An, T., Wang, X., Hu, X., "Novel Preparation of Nanosized ZnO–SnO<sub>2</sub> With High Photocatalytic Activity by Homogeneous Co-Precipitation Method", *Mater. Lett.*, 59, 3641-3644, (2005).
- [22] Jantawasu, P., Sreethawong, T., Chavadej, S., "Photocatalytic activity of nanocrystalline mesoporous - assembled TiO<sub>2</sub> photocatalyst for degradation of methyl orange monoazo dye in aqueous wastewater", *Chem. Eng. J.*, 155, 223 -330, (2009).
- [23] Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates J. T., "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chem. Rev.*, 95, 735–758, (1995).
- [24] Mohamed, R. M., McKinney, D. L., Sigmund, W. M., "Enhanced nanocatalysts", *Mater. Sci. Eng.*, 73, 1–13, (2012).
- [25] Liu, W. J., Zeng, F. X., Jiang, H., Zhang, X. S., Li, W. W., "Composite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst: Preparation, characterization and studies on the photocatalytic activity and chemical stability", *Chem. Eng. J.*, 180, 9-18, (2012).
- [26] Stamate, M., Lazar, G., "Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning materials", *Rom. J. Techn. Sci.*, 13, 280–285, (2007).
- [27] Taghioskoui, M., "Trends in graphene research", *Mater. Today*, 12, 34–37, (2009).
- [28] Rodriguez-Gonzalez, C., Kharissova, O. V., Martinez-Hernandez, A. L., Castano, VM., Velasco-Santos, C., "Graphene oxide sheets covalently grafted with keratin obtained from chicken feathers", *Dig. J. Nanomater. Biostruct.*, 8, 127-138, (2013).
- [29] Park, S., Ruoff, R. S., "Chemical methods for the production of graphenes", *Nat. Nanotechnol.*, 4, 217 – 224, (2009).
- [30] Esmaeili, A., Entezari, M. H., "Facile and fast synthesis of graphene oxide nanosheets via bath ultrasonic Irradiation", *J. Colloid Interface Sci.*, 432, 19-25, (2014).
- [31] Oganov, A. R., Hemley, R. J., Hazen, R. M., Jones, A. P., "Structure, Bonding and Mineralogy of Carbon at Extreme Conditions", *Rev. Mineral. Geochem.*, 75, 47-77, (2013).
- [32] Yin, Z., Wu, S., Zhou, X., Huang, X., Zhang, Q., Boey, F., Zhang, H., "Electrochemical Deposition of ZnO Nanorods on Transparent Reduced Graphene Oxide Electrodes for Hybrid Solar Cells", *Small*, 6, 307–312, (2010).
- [33] Palanisamy, S., Chen, S. M., Sarawathi, R., "A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on reduced graphene oxide/ZnO composite modified electrode", *Sens. Actuators, B*, 166–167, 372– 377, (2012).
- [34] Latif, I., Alwan, T. B., Al-Dujaili, A. H., "Low Frequency Dielectric Study of PAPA-PVA-GR Nanocomposites", *Nano Sci. Nano Technol.*, 2, 190-200, (2012).
- [35] Wang, Y., Liu, J., Liu, L., Sun, D. D., "Enhancing Stability and Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles by Surface Modification of Graphene Oxide", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12, 1-7, (2012).
- [36] Pei, S., Cheng, H. M., "The reduction of graphene oxide", *Carbon*, 50, 3210–3228, (2012).
- [37] Hur, S. H., Park, J. N., "Graphene and its application in fuel cell catalysis: a review", *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 8, 218–233, (2013).
- [38] Xiang, Q., Yu, J., "Graphene-Based Photocatalysts for Hydrogen Generation", *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 753–759, (2013).
- [39] Ahmad, M., Ahmed, E., Hong, Z. L., Khalid, N. R., Ahmed, W., Elhissi, A., "Graphene–Ag/ZnO nanocomposites as high performance photocatalysts under visible light irradiation", *J. Alloys Compd.*, 577, 717–727, (2013).
- [40] Xu, S., Fu, L., Pham, T. S. H., Yu, A., Han, F., Chen, L., "Preparation of ZnO over/reduced graphene oxide composite with enhanced photocatalytic performance under sunlight", *Ceram. Int.*, 41, 4007–4013, (2015).

- [41] Chen, D., Wang, D., Ge, Q., Ping, G., Fan, M., Qin, L., Bai, L., Lv, C., Shu, K., "Graphene-wrapped ZnO nanospheres as a photocatalyst for high performance photocatalysis", *Thin Solid Films*, 574, 1–9, (2015).
- [42] Nguyen-Phan, T. D., Pham, V. H., Shin, E. W., Pham, H. D., Kim, S., Chung, J. S., Kim, E. J., Hur, S. H., "The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites", *Chem. Eng. J.*, 170, 226–232, (2011).
- [43] Zhang, Y., Tang, Z. R., Fu, X., Xu, Y. J., "TiO<sub>2</sub>-Graphene Nanocomposites for Gas-Phase Photocatalytic Degradation of Volatile Aromatic Pollutant: Is TiO<sub>2</sub>-Graphene Truly Different from Other TiO<sub>2</sub>-Carbon Composite Materials", *ACS Nano*, 4, 7303–7314, (2010).
- [44] Zhang, J., Xiong, Z., Zhao, X. S., "Graphene-metal-oxide composites for the degradation of dyes under visible light irradiation", *J. Mater. Chem.*, 21, 3634–3640, (2011).
- [45] Guo, J., Zhu, S., Chen, Z., Li, Y., Yu, Z., Liu, Q., Li, J., Feng, C., Zhang, D., "Sonochemical synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on graphene for use as photocatalyst", *Ultrason. Sonochem.*, 18, 1082–1090, (2011).
- [46] Chen, C., Cai, W., Long, M., Zhou, B., Wu, Y., Wu, D., Feng, Y., "Synthesis of Visible-Light Responsive Graphene Oxide/TiO<sub>2</sub> Composites with p/n Heterojunction", *ACS Nano*, 4, 6425–6432, (2010).
- [47] Li, B., Cao, H., "ZnO@graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water", *J. Mater. Chem.*, 21, 3346–3349, (2011).
- [48] Hu, H., Wang, X., Liu, F., Wang, J., Xu, C., "Rapid microwave-assisted synthesis of graphene nanosheets-zinc sulfide nanocomposites: Optical and photocatalytic properties", *Synth. Met.*, 161, 404–410, (2011).
- [49] Sun, H., Cao, L., Lu, L., "Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: One step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants", *Nano Res.*, 4, 550–562, (2011).
- [50] Xiong, Z., Zhang, L. L., Ma, J., Zhao, X. S., "Photocatalytic degradation of dyes over graphene-gold nanocomposites under visible light irradiation", *Chem. Commun.*, 46, 6099–6101, (2010).
- [51] Gao, E., Wang, W., Shang, M., Xu, J., "Synthesis and enhanced photocatalytic performance of graphene-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composite", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 2887–2893, (2011).
- [52] Zhou, F., Shi, R., Zhu, Y., "Significant enhancement of the visible photocatalytic degradation performances of  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanoplate by graphene hybridization", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 340, 77–82, (2011).
- [53] Fu, Y., Wang, X., "Magnetically Separable ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Graphene Catalyst and its High Photocatalytic Performance under Visible Light Irradiation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 7210–7218, (2011).
- [54] Zhang, X., Quan, X., Chen, S., Yu, H., "Constructing graphene/InNbO<sub>4</sub> composite with excellent adsorptivity and charge separation performance for enhanced visible-light-driven photocatalytic ability", *Appl. Catal., B*, 105, 237–242, (2011).
- [55] Zhang, L. L., Xiong, Z., Zhao, X. S., "Pillaring Chemically Exfoliated Graphene Oxide with Carbon Nanotubes for Photocatalytic Degradation of Dyes under Visible Light Irradiation", *ACS Nano*, 4, 7030–7036, (2010).
- [56] Chen, D., Zhang, H., Liu, Y., Li, J., "Graphene and Its Derivatives for the Development of Solar Cells, Photoelectrochemical, and Photocatalytic Applications", *Energy Environ. Sci.*, 6, 1362–1387, (2013).
- [57] Yeh, T. F., Cihlar, J., Chang, C. Y., Cheng, C., Teng, H., "Roles of graphene oxide in photocatalytic water splitting", *Mater. Today*, 16, 78–84, (2013).
- [58] Zhang, X. Y., Li, H. P., Cui, X. L., Lin, Y., "Graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting", *J. Mater. Chem.*, 20, 2801–2806, (2010).
- [59] Jia, L., Wang, D. H., Huang, Y. X., Xu, A. W., Yu, H. Q., "Highly Durable N-Doped Graphene/CdS Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water under Visible Light Irradiation", *J. Phys. Chem. C*, 115, 11466–11473, (2011).
- [60] Fan, W., Lai, Q., Zhang, Q., Wang, Y., "Nanocomposites of TiO<sub>2</sub> and Reduced Graphene Oxide as Efficient Photocatalysts for Hydrogen Evolution", *J. Phys. Chem. C*, 115, 10694–10701, (2011).
- [61] Li, Q., Guo, B., Yu, J., Ran, J., Zhang, B., Yan, H., Gong, J. R., "Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets", *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 10878–10884, (2011).
- [62] Lv, X. J., Zhou, S. X., Zhang, C., Chang, H. X., Chen, Y., Fu, W. F., "Synergetic effect of Cu and graphene as cocatalyst on TiO<sub>2</sub> for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from solar water splitting", *J. Mater. Chem.*, 22, 18542–18549, (2012).
- [63] Zhang, X., Sun, Y., Cui, X., Jiang, Z., "A green and facile synthesis of TiO<sub>2</sub>/graphene nanocomposites and their photocatalytic activity for hydrogen evolution", *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 811–815, (2012).
- [64] Cheng, P., Yang, Z., Wang, H., Cheng, W., Chen, M., Shangguan, W., Ding, G., "TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites for photocatalytic hydrogen production from splitting water", *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 2224–2230, (2012).

- [65] Lv, X. J., Fu, W. F., Chang, H. X., Zhang, H., Cheng, J. S., Zhang, G. J., Song, Y., Hu, C. Y., Li, J. H., "Hydrogen evolution from water using semiconductor nanoparticle/graphene composite photocatalysts without noble metals", *J. Mater. Chem.*, 22, 1539-1546, (2012).
- [66] Xiang, Q., Yu, J., Jaroniec, M., "Synergetic Effect of MoS<sub>2</sub> and Graphene as Cocatalysts for Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Production Activity of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 6575-6578, (2012).
- [67] Li, X., Wen, J., Low, J., Fang, Y., Yu, J., "Design and fabrication of semiconductor photocatalyst for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to solar fuel", *Sci. China Mater.*, 57, 70-100, (2014).
- [68] Liang, Y. T., Vijayan, B. K., Gray, K. A., Hersam, M. C., "Minimizing Graphene Defects Enhances Titania Nanocomposite-Based Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> for Improved Solar Fuel Production", *Nano Lett.*, 11, 2865-2870, (2011).
- [69] Yu, J., Jin, J., Cheng, B., Jaroniec, M., "A noble metal-free reduced graphene oxide-CdS nanorod composite for the enhanced visible-light photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to solar fuel", *J. Mater. Chem.*, 2, 3407-3416, (2014).
- [70] Wang, P. Q., Bai, Y., Luo, P. Y., Liu, J. Y., "Graphene-WO<sub>3</sub> nanobelt composite: Elevated conduction band toward photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into hydrocarbon fuels", *Catal. Commun.*, 38, 82-85, (2013).
- [71] Kumar, P., Sain, B., Jain, S. L., "Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol using a ruthenium trinuclear polyazine complex immobilized on graphene oxide under visible light irradiation", *J. Mater. Chem.*, 2, 11246-11253, (2014).
- [72] Shown, I., Hsu, H. C., Chang, Y. C., Lin, C. H., Roy, P. K., Ganguly, A., Wang, C. H., Chang, J. K., Wu, C. I., Chen, L. C., Chen, K. H., "Highly Efficient Visible Light Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to Hydrocarbon Fuels by Cu-Nanoparticle Decorated Graphene Oxide", *Nano Lett.*, 14, 6097-6103, (2014).
- [73] Fernández-Ibáñez, P., Polo-López, M. I., Malato, S., Wadhwa, S., Hamilton, J. W. J., Dunlop, P. S. M., D'Sa, R., Magee, E., O'Shea, K., Dionysiou, D. D., Byrne, J. A., "Solar Photocatalytic Disinfection of Water using Titanium Dioxide Graphene Composites", *Chem. Eng. J.*, 261, 36-44, (2015).
- [74] Keane, D. A., McGuigan, K. G., Ibáñez, P. F., Polo-López, M. I., Byrne, J. A., Dunlop, P. S. M., O'Shea, K., Dionysiou, D. D., Pillai, S. C., "Solar photocatalysis for water disinfection: materials and reactor design", *Catal. Sci. Technol.*, 4, 1211-1226, (2014).
- [75] Gao, P., Liu, J., Sun, D. D., Ng, W., "Graphene oxide-CdS composite with high photocatalytic degradation and disinfection activities under visible light irradiation", *J. Hazard. Mater.*, 250-251, 412-420, (2013).
- [76] Zhang, Y., Zhu, Y., Yu, J., Yang, D., Ng, T. W., Wong, P. K., Yu, J. C., "Enhanced photocatalytic water disinfection properties of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>-RGO nanocomposites under visible light irradiation", *Nanoscale*, 5, 6307-6310, (2013).
- [77] Liu, L., Bai, H., Liu, J., Sun, D. D., "Multifunctional graphene oxide-TiO<sub>2</sub>-Ag nanocomposites for high performance water disinfection and decontamination under solar irradiation", *J. Hazard. Mater.*, 261, 214-223, (2013).
- [78] Gao, P., Ng, K., Sun, D. D., "Sulfonated graphene oxide-ZnO-Ag photocatalyst for fast photodegradation and disinfection under visible light", *J. Hazard. Mater.*, 262, 826-835, (2013).