

ساخت، مشخصه‌یابی و بررسی خواص نوری هیبرید گرافن-دی‌اکسید تیتانیوم

فرید خلیل پور تیلیمی^۱، محمد اکبرزاده پاشا^{۱*}

^۱ گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر

*نویسنده مسئول: محمد اکبرزاده پاشا

Corresponding author email; m.akbarzadeh@umz.ac.ir, faridkh72t@gmail.com

چکیده: در این پژوهش نانو هیبرید اکسید گرافن-دی‌اکسید تیتانیوم (GO/TiO_2)، به روش سل-ژل و با استفاده از واکنش اکسید گرافن و تترا بوتیل اورتوتیتانیا در حلال آب و اتانول تهیه شد. ابتدا ورق‌های اکسید گرافن (GO)، با روش هامرز اصلاح شده، سنتز گردید و سپس از سه غلظت مختلف تترا بوتیل اورتوتیتانیا و مخلوط آب-اتانول و اکسید گرافن، جهت سنتز دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) و تشکیل نانوبلورهای آن بر روی اکسید گرافن، استفاده شد. مشخصه‌یابی هیبرید ها، با استفاده از میکروسکوپ های الکترونی SEM و TEM، پراش پرتو ایکس XRD، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس EDX و طیف سنجی فرو سرخ FTIR و بررسی خواص نوری نانوساختارها با استفاده از آنالیز UV-Vis انجام شد. مطالعات میکروسکوپی به همراه آنالیزهای طیف سنجی نشان داد که در تمام غلظت های مورد مطالعه ساختار هیبریدی شکل گرفته است. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم از فاز بلوری آناتاز برخوردارند. آنالیز EDX نشان داد که با افزایش غلظت پیش ماده تیتانیوم، نشست دی‌اکسید تیتانیوم بر روی اکسید گرافن افزایش یافته است. در آنالیز FTIR قله مربوط به پیوند نانوذرات TiO_2 با اکسید گرافن مشاهده شد. در طیف UV-Vis نیز افزایش طول موج جذب و کاهش گاف انرژی در ساختار هیبریدی در مقایسه با دی اکسید تیتانیوم تنها مشاهده گردید.

کلید واژه: خاصیت اپتیکی، دی اکسید تیتانیوم، گرافن اکساید، هیبرید اکسید گرافن - دی اکسید تیتانیوم

Synthesis, Characterization and optical property of Graphene- TiO_2 hybrid

Farid Khalilpour Tilami¹, Mohammad Akbarzadeh Pasha^{1,*}

¹Department of Solid state physics, Faculty of Basic science, University of Mazandaran, Babolsar

* Corresponding author email; m.akbarzadeh@umz.ac.ir

Abstract: In this study, graphene oxide-titanium dioxide ($\text{GO}-\text{TiO}_2$) hybrid was prepared by sol-gel method via reaction of graphene oxide and tetrabutyl orthotitanium in water and ethanol solvents. Graphene oxide (GO) sheets were first synthesized by the modified Hummers method and then three different concentrations of tetrabutyl orthotitanium and a mixture of water-ethanol and graphene oxide were used to form TiO_2 nanocrystals on the graphene oxide sheets. The characterization of the hybrids was performed using SEM and TEM electron microscopes, X-ray diffraction (XRD), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDX) and infrared spectroscopy (FTIR) and the optical properties of the nanostructures were investigated using UV-Vis analysis. Microscopic and spectroscopic studies showed that a hybrid structure was formed at all concentrations studied. Titanium dioxide nanoparticles have anatase crystalline phase. The EDX analysis showed that as the concentration of titanium precursor increased, the deposition of TiO_2 on graphene oxide increased. In FTIR analysis, the peak of TiO_2 nanoparticles bonded with graphene oxide was observed. The UV-Vis spectra also showed an increase in the absorption wavelength and a decrease in the energy band gap of the hybrid structure compared to titanium dioxide alone.

Keywords: Optical Property, Titanium Dioxide, Graphene Oxide, Graphene Oxide - Titanium Dioxide Hybrid

مقدمه

افزایش دمای زمین و آلودگی هوا دو مورد از نتایج زیست محیطی مرتبط با پیشرفت فناوری و تغییرات صنعتی در زندگی بشر هستند. ساخت و توسعه فتوکاتالیست‌های کارآمد و ارزان یکی از روش‌های ممکن برای حل این معضلات زیست محیطی است. در این زمینه دی‌اکسید تیتانیوم یکی از متداولترین فتوکاتالیست‌های مطالعه شده است اما مشکل استفاده از TiO_2 خالص بعنوان یک فتوکاتالیست؛ بازده کم و محدوده‌ی پاسخ نوری باریک آن است. دی‌اکسید تیتانیوم در محدوده‌ی نور فرابنفش فعال است اما این بخش، تنها ۴٪ از نور خورشید را که به زمین می‌رسد شامل می‌شود [۱]. اگر بتوان شکاف انرژی TiO_2 را کاهش داد یا آن را به ماده‌ای با شکاف انرژی کوچک‌تر ترکیب کرد، این ماده در ناحیه نور مرئی فعال شده و مقدار بیشتری از انرژی خورشید جذب می‌کند [۲]. هیبریدسازی با ساختارهای گرافنی، یک ایده‌ی جالب برای ایجاد مواد مرکب با سطوح جذب اپتیکی بالا است. در پژوهش حاضر ما بدنبال ترکیب دی‌اکسید تیتانیوم با گرافن و ساخت هیبرید اکسید گرافن-دی‌اکسید تیتانیوم و بررسی اثر افزایش غلظت پیش ماده تیتانیوم در ساختار و مورفولوژی هیبرید و خواص نوری آن هستیم.

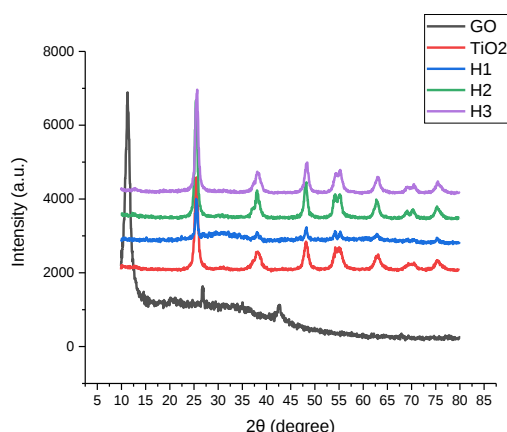
جزئیات آزمایش

برای سنتز هیبرید GO/TiO_2 ابتدا ۱۸۰ میلی گرم اکسید گرافن را در ۵۶ میلی‌لیتر اتانول توسط التراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه پخش می‌کنیم. سپس ۶ میلی‌لیتر بنزیل الکل و ۱ میلی‌لیتر آب دیونیزه را به محلول اضافه می‌کنیم و برای ۲ ساعت در دمای صفر درجه سانتی‌گراد به کمک همزن مغناطیسی بهم می‌زنیم. در طول این مدت به کمک هیدروکسید سدیم pH سوسپانسیون در حال همزنی را روی ۱۰ کنترل می‌کنیم. در مرحله بعد برای بررسی اثر غلظت دی‌اکسید تیتانیوم به ترتیب ۲ میلی‌لیتر، ۴ میلی‌لیتر و ۸ میلی‌لیتر تترابوتیل‌اورتوتیتانیا را در ۱۲ میلی‌لیتر اتانول حل کرده و آن را آرام و قطره وار به محلول در حال همزنی اضافه می‌کنیم و به مدت ۱ ساعت در دمای صفر درجه سلسیوس به هم زدن ادامه می‌دهیم. برای جداسازی رسوبات حاصل سوسپانسیون تهیه شده را سانتریفیوژ کرده و برای حذف ناخالصی‌ها سه مرتبه با اتانول شست و شو می‌دهیم. رسوبات به دست آمده را به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک کرده و سپس در کوره‌ای با دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه می‌کنیم. نانوساختارهای هیبریدی حاصل را

براساس افزایش غلظت پیش ماده تیتانیوم H_1 ، H_2 و H_3 (بترتیب متناظر با افزودن ۲، ۴ و ۸ میلی‌لیتر تترابوتیل‌اورتوتیتانیا) می‌نامیم. بطور مشابه و با حذف اکسید گرافن نانوذرات TiO_2 خالص را نیز سنتز می‌کنیم.

نتایج

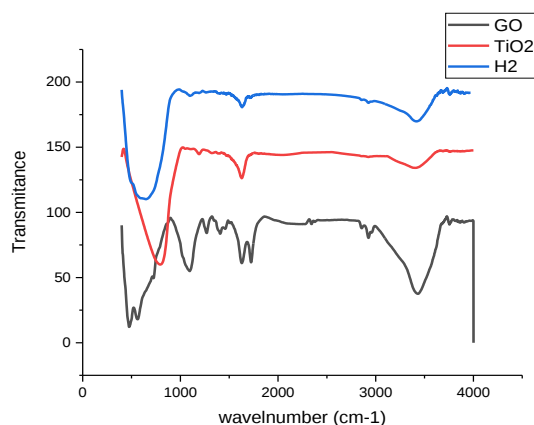
جهت بررسی نوع و فاز بلوری نانوساختارهای GO ، TiO_2 و هیبرید $\text{GO}-\text{TiO}_2$ ، از پراش اشعه ایکس استفاده شد که شکل نتیجه آن را نشان می‌دهد. قله پراش در $2\theta = 12^\circ$ مربوط به صفحات گرافن و دو قله ضعیف پراش در زوایای $2\theta = 27^\circ$ و 43° ساختار گرافیتی را نشان می‌دهد [۳]. سایر قله‌های پراکندگی در نمونه‌های هیبریدی در زاویه‌های 2θ ۳۰/۲۵، ۳۷/۹۰، ۴۸/۱۰، ۵۴/۰، ۶۳/۰، ۷۰/۱۰ و ۷۱/۰ به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴)، (۲۲۰) و (۲۱۵) نقشه‌های بلور شناسی فاز آنازای دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد [۴]. در الگوی پراش هیبریدها قله‌ی مربوط به GO مشاهده نمی‌شود که این امر ناشی از رسوب شدید و تراکم ذرات TiO_2 بر بدنه GO در نمونه‌های هیبریدی است.



شکل ۱: الگوی پراش XRD از GO ، TiO_2 ، H_1 ، H_2 ، H_3

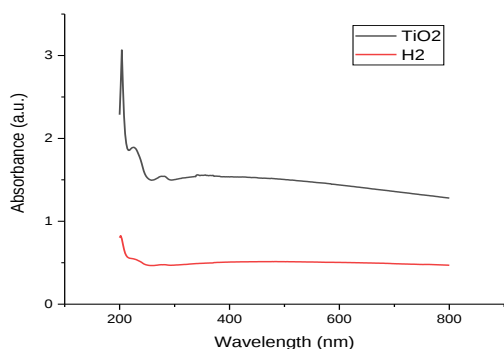
شکل ۲ تصاویر SEM اکسید گرافن، دی‌اکسید تیتانیوم و نمودار EDX هیبرید H_2 را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل پیداست در تمام نمونه‌های هیبریدی دی‌اکسید تیتانیوم بخوبی روی گرافن نشست کرده و با افزایش غلظت پیش ماده دی‌اکسید تیتانیوم تجمع ذرات بیشتر شده و تمایل به کلوخه‌ای شدن افزایش یافته است. بر اساس آنالیز EDX (که در اینجا برای اختصار تنها نمودار H_2 ارائه شده است) میزان درصد وزنی تیتانیوم نشست کرده در ساختارهای هیبریدی H_1 ، H_2 و H_3 بترتیب برابر ۱۵، ۳۵، ۲۸، ۳۷، ۲۴٪، ۴۰ است که نشان می‌دهد با افزایش غلظت پیش ماده تیتانیوم در فرآیند ساخت هیبرید

با استفاده از مشخصه‌یابی FTIR نمونه‌ها می‌توان نوع پیوند بین نانوذرات و شیمی سطح نمونه‌های ساخته شده را بررسی کرد. شکل ۴ طیف FTIR اکسیدگرافن، TiO_2 و هیبرید H_2 را نشان می‌دهد. در طیف اکسیدگرافن، قله جذب در 3400 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاشات پیوند گروه هیدروکسیل (O-H)، قله در 1734 cm^{-1} ناشی از ارتعاش پیوند C=O گروه کربوکسیل (C=O-OH)، قله 1627 cm^{-1} نشان دهنده پیوند C=C و قله‌های ظاهر شده در بازه $1000 - 1250\text{ cm}^{-1}$ مبین ارتعاشات پیوند C-O-C گروه اپوکسی و پیوند C-O گروه کربونیل است. قله‌های جذبی زیر 1000 cm^{-1} در طیف TiO_2 تنها و طیف هیبریدها معرف ترکیب موثر هر دو پیوند Ti-O و Ti-O-C است و قله‌ی 1629 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوندهای H-O در TiO_2 است [۵].



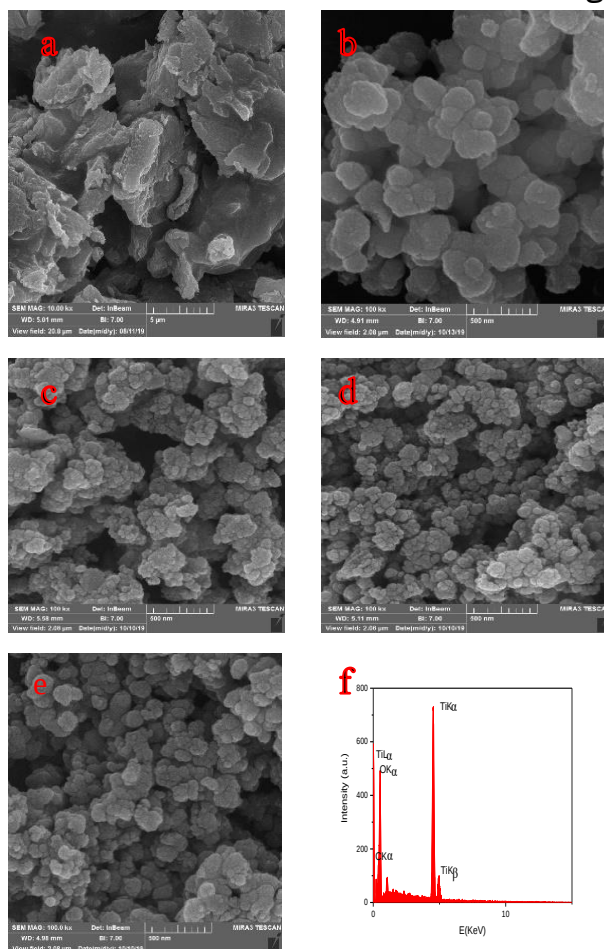
شکل ۴: طیف FTIR از TiO_2 ، GO و H_2 .

شکل ۵ طیف UV-Vis نانوذرات TiO_2 تنها و هیبرید H_2 را نشان می‌دهد. طبق این شکل، طول موج جذب هیبرید در حدود 300 nm است که نسبت به TiO_2 تنها با طول موج جذب تقریباً 200 nm افزایش داشته است. لذا لایه‌ی جذب با افزودن گرافن افزایش یافته که نشان دهنده‌ی کوچک‌تر شدن گاف نواری TiO_2 خالص با افزودن اکسیدگرافن است.



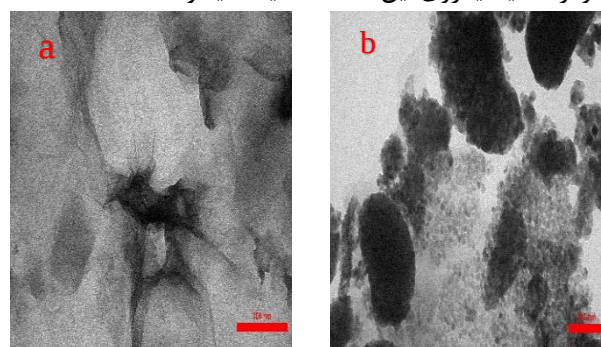
شکل ۵: طیف جذب UV-Vis مربوط به TiO_2 و هیبرید H_2 .

میزان نشست نانوذرات تیتانیا بر صفحات اکسید گرافن افزایش می‌یابد.



شکل ۲: تصاویر SEM از (a) GO، (b) TiO_2 ، (c) H_1 ، (d) H_2 ، (e) H_3 و (f) نمودار EDX هیبرید H_2 .

شکل ۳ تصویر TEM اکسید گرافن تنها و هیبرید H_2 را نشان می‌دهد که در آن بوضوح شکل گیری صفحات گرافنی و نشست نانوذرات تیتانیا روی این صفحات دیده می‌شود.



شکل ۳: تصاویر TEM از (a) GO و (b) هیبرید H_2 . خط مقیاس در (a) برابر با 300 nm و در (b) برابر با 100 nm می‌باشد.

طول موج جذب و کاهش گاف انرژی هیبرید را در مقایسه با دی اکسید تیتانیوم تنها نشان داد که مبین بهبود خاصیت نوری ذرات تیتانیا در اثر هیبرید شدن با گرافن می باشد.

مرجع ها

[۱]. Adan-Mas, A., Wei, D. (2013). Photoelectrochemical properties of graphene and its derivatives. *Nanomaterials*, vol.3(no. 3), 325-356.

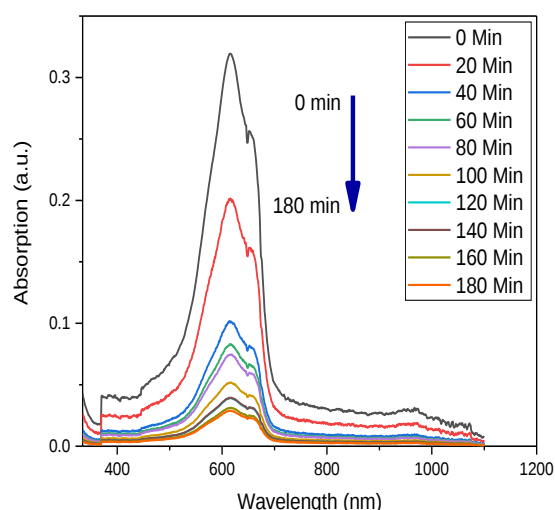
[۲]. Qiu, J., Zhang, P., Ling, M., Li, S., Liu, P., Zhao, H., & Zhang, S. (2012). Photocatalytic of TiO_2 and reduced graphene oxide nanocomposite for lithium ion battery. *ACS Appl. Mater*, 3636-3642.

[۳]. Nethravathi, C., Nisha, T., Ravishankar, N., Shivakumara, C., & Rajamathi, M. (2009). Graphene-nanocrystalline metal sulphide composites produced by a one-pot reaction starting from graphite oxide. *Carbon*, 47(8), 2054-2059.

[۴]. Lim S.P., Pandikumar A., Lim H.N., Ramaraj R., Huang N.M., (2015). Boosting photovoltaic performance of Dye-Sensitized solar cells using silver Nanoparticle-Decorated N,S-co-doped- TiO_2 Photoanod. *SCIENTIFIC REPORTS*. 5:11922.

[۵]. Chen, Y., Crittenden, J. C., Hackney, S., Sutter, L., & Hand, D. W. (2005). Preparation of a novel TiO_2 -based p-n junction nanotube photocatalyst. *Environmental science & technology*, 39(5), 1201-1208.

از نانوذرات تیتانیا و ساختارهای هیبریدی سنتز شده برای تجزیه فتوکاتالیستی رنگ متیلن آبی تحت نور مرئی استفاده شد. شکل ۶ نمودار جذب محلول آبی متیلن آبی را با غلظت اولیه ۱۰ ppm در حضور هیبرید H_3 نشان می دهد. در اینجا برای اختصار از درج نمودار بقیه ساختارها صرف نظر شده است. این نمودار کاهش شدید جذب که نشان دهنده کاهش غلظت رنگ و تجزیه آن به مرور زمان است را نشان می دهد. بررسی ها نشان داد که راندمان تجزیه فتوکاتالیستی رنگ توسط ساختارهای هیبریدی بسیار بیشتر از TiO_2 تنهاست که این نتیجه ناشی از اثرات هم افزاینده گرافن و تیتانیا در ساختار هیبریدی و کاهش گاف انرژی تیتانیا در اثر هیبرید شدن است.



شکل ۶: تغییرات جذب محلول آبی متیلن آبی در حضور فتوکاتالیست H_3 .

نتیجه گیری

در این پژوهش ابتدا اکسید گرافن به روش هامرز اصلاح شده، سنتز و سپس نانوذرات TiO_2 به روش سل-ژل بر روی آن رشد داده شد. تصاویر SEM و آنالیز XRD نشان می دهند که نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در فاز آاناتاز بر روی صفحات اکسید گرافن نشست کرده و ساختار هیبریدی اکسید گرافن- دی اکسید تیتانیوم شکل گرفته است. افزایش غلظت پیش ماده تیتانیوم در فرآیند ساخت هیبرید منجر به افزایش نشست نانوذرات تیتانیا بر صفحات اکسید گرافن میشود. در طیف FTIR نیز تشکیل پیوند Ti-O-C در هیبرید تایید شد. آنالیز UV-Vis نیز افزایش