

بررسی تاثیر افزودن نانو ذرات TiO_2 بر روی هدایت الکتریکی نانو کامپوزیت RGO-ZnO

نجمه لطیفان^۱، امیرعباس نوربخش^{۲*}، پریسا مشایخی^۳، سارا عباسپور^۴، سید مهدی میرهادی^۵، سعید جبار زارع^۶

۱- دانشجوی دکتری، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، اصفهان، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، اصفهان، ایران

۳- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، اصفهان، ایران

۴- دانشجوی دکتری، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۵- مربی، گروه مهندسی مواد، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، اصفهان، ایران

۶- مربی، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

*عهده دار مکاتبات: anourbakhs@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۹/۱۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۲/۲۴)

چکیده: پژوهش حاضر در ارتباط با بررسی هدایت الکتریکی نانو کامپوزیت RGO-ZnO-TiO₂ در مقایسه با نانو کامپوزیت RGO_ZnO می باشد. در راستای انجام این پژوهش ابتدا گرافن اکساید با استفاده از روش هامر اصلاح شده سنتز و جهت تبدیل به گرافن اکساید احیاء شده (RGO) تحت نور UV و دما قرار گرفت. سنتز نانو ذرات TiO₂ و ZnO توسط روش سل ژل انجام شد. جهت مشخصه یابی نانو ذرات سنتز شده، این نانو ذرات تحت آنالیز فازی XRD، DRUV، FTIR قرار گرفتند و سنتز این نانو ذرات به خوبی اثبات گردید. جهت آماده سازی نمونه های نانو کامپوزیتی RGO-ZnO-TiO₂ با استفاده از روش غوطه وری، نانو ذرات RGO، ZnO و TiO₂ به ترتیب بر روی شیشه FTO پوشش داده شدند و میزان باند گپ توسط روش تاک پلات و هدایت الکتریکی با استفاده از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی محاسبه و دو نمونه RGO-ZnO با RGO-ZnO-TiO₂ مقایسه گردید. نتایج حاصل از مقایسه این دو نمونه نشان داد افزودن نانو ذرات TiO₂ به نانو کامپوزیت RGO-ZnO باعث کاهش باند گپ از ۳/۲۲ به ۳/۱۱ و افزایش مقاومت از ۲/۸*۱۰^۴ اهم به ۵/۷۶*۱۰^۴ اهم می گردد. با بررسی سطوح انرژی نانو ذرات ZnO، RGO و TiO₂، علت این افزایش مقاومت به بالاتر بودن سطح انرژی ZnO نسبت به TiO₂ و عدم توانایی الکترون در غلبه بر این سد پتانسیل در عدم حضور نور UV نسبت داده شده و قرار دادن این نمونه تحت نور UV و کاهش شدید مقاومت تأییدی بر این مکانیزم می باشد.

واژه های کلیدی:

نانو کامپوزیت، RGO-ZnO، هدایت الکتریکی، TiO₂، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.

۱-مقدمه

گرافن یک ماده ی شگفت انگیز با سطح ویژه بالا (m² g⁻¹) (در حدود 1TPa)، ضریب هدایت حرارتی بالا (در حدود ۵۰۰۰ K⁻¹) و انتقالات اپتیکی در حدود ۹۷/۷٪ می باشد [۱].
(۲۶۳۰)، تحرک ذاتی خوب (cm² V⁻¹ S⁻¹)، مدول یانگ بالا

عالی باعث تسهیل انتقال محرک های الکترونی و به تاخیر انداختن باز ترکیب الکترون و حفره می شود. این موضوع باعث افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی ZnO می گردد. اما متأسفانه باز هم این باز ترکیب الکترون و حفره در کامپوزیت RGO-ZnO قابل مشاهده خواهد بود که باعث کاهش عملکرد فوتوکاتالیستی این مواد می گردد. لذا طراحی و توسعه مواد هیبریدی بر پایه RGO-ZnO-TiO₂ به دلیل ساختار مرتبه ای باندگپ می تواند یک راه حل امیدوار کننده برای حل این مشکل باشد [۵].

از جمله تحقیقاتی که در این زمینه صورت پذیرفته شده است می توان به تحقیقات زیر اشاره نمود:

لیو و همکارانش [۵] در سال ۲۰۱۳ به بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت RGO-ZnO-TiO₂ پرداختند و نشان دادند که این نانو کامپوزیت خواص فوتوکاتالیستی بهتری نسبت به نانو کامپوزیت RGO-ZnO و نانو ذرات ZnO را دارا می باشد. مدهوان^۳ و همکارانش [۱۰] نیز نانو کامپوزیت فوتوکاتالیستیک مطرح نمودند. از دیگر پژوهش های انجام شده در این زمینه می توان به بررسی های جوهر را^۴ و همکارانش [۱۱] در سال ۲۰۱۵ اشاره نمود که این تیم به سنتز و مشخصه یابی و همچنین بررسی های فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت RGO-ZnO-TiO₂ پرداختند و نشان دادند که فعالیت فوتوکاتالیستی این نانو کامپوزیت در مقایسه با ZnO یا TiO₂ خالص و یا کامپوزیت ZnO-TiO₂ بهبود یافته است که علت این افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی به شدت نور جذب شده بیشتر و کاهش باز ترکیب الکترون و حفره نسبت داده می شود. علی رغم مطالعات انجام گرفته نقش ساختارهای هیبریدی نانو ساینز اکسیدی بر هدایت الکتریکی، فوتوکاتالیستی و... به وضوح در منابع مطالعاتی یافت نمی شود.

لذا در تحقیق حاضر سعی بر شاخصه یابی و بررسی هدایت الکتریکی نانو کامپوزیت RGO-ZnO-TiO₂ و RGO-ZnO به روش طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی، DRUV شده است.

از میان تمام ویژگی ها، گرافن قابلیت جذب فوتون را در محدوده نور مرئی تا فروسرخ دارا می باشد که این ویژگی، گرافن را برای کاربردهای فوتولتائیک جذاب ساخته است [۲]. یکی از روش های سنتز گرافن از اکسید گرافیت می باشد. در این روش گرافیت را اکسید می کنند و در یک محیط اسیدی قوی لایه هایی را به صورت اکسید گرافن (GO) جدا می کنند. در این فرایند، گروه های عاملی اکسیژن دار بسیاری (مانند کربوکسیل، اپوکسید و گروه های هیدروکسیل) در سطح گرافن ایجاد می گردد. واقعیت نامطلوب در مورد GO این است که حضور گروه های عاملی در سطح GO باعث عایق شدن الکتریکی آن می گردد لذا با کاهنده هایی نظیر هیدرازین یا حرارت دهی تحت یک اتمسفر احیا کننده یا تحت نور UV، احیا می کنند تا به ساختار اصلی گرافن نزدیک تر شوند. با اینکه فرآیند احیا کردن به مقدار زیادی هدایت گرافن را باز می گرداند اما محصول نهایی هنوز مقادیر قابل توجهی پیوندهای کربن-اکسیژن داشته و از خواص اصلی گرافن فاصله دارد ولی فرآیند تهیه آن نسبت به گرافن ساده تر می باشد [۳-۴].

یکی از فعالیت های جذاب در این زمینه، ترکیب نانو ساختارهای دو بعدی کربن با اکسیدهای فلزی همچون ZnO و TiO₂ است، که مواد هیبریدی با کاربردهای جدید را ایجاد کند [۵-۶].

ایکس یو و همکارانش^۱ [۷] گزارش نمودند که کامپوزیت گرافن-ZnO بهبود فوتوکاتالیستی را در تخریب رنگ آلی در مقایسه با ZnO خالص نشان داده است. در سال ۲۰۱۲ نیز لیو^۲ و همکارانش [۸-۹] نشان دادند که کامپوزیت RGO-ZnO نسبت به ZnO خالص خاصیت فوتوکاتالیستی بهتری را نشان داد که این افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی به شدت نور جذب شده و کاهش باز ترکیب الکترون و حفره در ZnO در اثر القای RGO به ZnO نسبت داده می شود. در چنین مواد هیبریدی بر پایه گرافن، ZnO به عنوان عامل فوتوکاتالیست جهت انتقال الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت و ایجاد جفت الکترون-حفره ایفای نقش می کند و گرافن به عنوان یک ماده هدایت کننده

با یکدیگر مخلوط شده و به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه تحت هم زدن قرار گرفت و سپس توسط اتانول و آب دی یونیزه مراحل شست و شو انجام گرفت [۱۲].

۲-۳- سنتز نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید

ابتدا ۵ میلی لیتر تیتانیوم ایزوپروپوکساید در ۱۰۰ میلی لیتر ایزوپروپیل الکل توزیع گردید و به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق هم زده شد، سپس به صورت ناگهانی ۴۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر جهت عملیات هیدرولیز به محلول فوق اضافه شده و به مدت ۳ ساعت تحت عملیات پیرسازی قرار گرفت و در دمای اتاق خشک گردید سپس به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه گردید [۱۳].

۲-۴- آماده سازی نمونه

از پودر TiO_2 -ZnO-RGO در سه محفظه مجزا سوسپانسیونی تهیه گردید، ابتدا سوسپانسیون گرافن اکساید آماده شده با روش غوطه وری بر روی شیشه FTO پوشش داده شده و بعد از آن سوسپانسیون ZnO نیز با روش غوطه وری به عنوان لایه دوم بر روی RGO نشانده شد. از نمونه RGO-ZnO سل الکتروشیمیایی جهت آنالیز طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ساخته شد و مورد بررسی قرار گرفت. در گام بعد یک لایه از سوسپانسیون TiO_2 بر روی نمونه RGO-ZnO با روش غوطه وری پوشش داده شد و مجدداً مورد آنالیز طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی قرار گرفت. در تحقیق حاضر جهت بررسی آنالیز فازی نمونه ها، الگوی تفرق اشعه X از دستگاه (XRD) با لامپ مس، Germany D8ADVANCE با طول موج $1/5406 \text{ \AA}$ و فیلتر نیکل، به منظور تشخیص نوع پیوندهای تشکیل شده و بررسی گروه های عاملی از آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis مدل JASCO V-670 (190-2700 nm), Japan استفاده شد. باند گپ نمونه ها توسط روش تاک پلات بر اساس رابطه ۱ محاسبه گردید [۱۴].

۲- مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱- سنتز نانو ذرات گرافن اکساید احیا شده (RGO)

جهت سنتز نانو ذرات گرافن اکساید احیا شده، ابتدا نانوصفحات گرافن اکساید، با استفاده از روش هامر اصلاح شده [۲] سنتز گردید و سپس با استفاده از روش های احیا گرافن اکساید به گرافن اکساید احیا شده (RGO) تبدیل شد. یکی از روش های احیای گرافن اکساید استفاده از نور UV و دما بوده که در پژوهش حاضر، نمونه ها به مدت ۱۸ ساعت تحت دو لامپ UV، ۱۵W، قرار گرفته و سپس به مدت ۳۰ دقیقه تحت اتمسفر آرگون احیا صورت پذیرفت.

برای سنتز گرافن اکساید ابتدا ۱ گرم گرافیت را در ۲۳ میلی لیتر اسید سولفوریک حل کرده و سپس ۰/۵ گرم سدیم نیترات را به آن اضافه کرده و به مدت ۱۰ دقیقه واکنش تحت هم زدن شدید قرار گرفت، سپس نمونه را در حمام یخ در دمای ۰-۵ درجه سانتیگراد قرار داده و ۳ گرم پتاسیم پرمنگنات، طی ۲ ساعت به آرامی به آن اضافه شد. سپس محفظه را از حمام یخ خارج کرده و فرآیند در دمای ۳۵ درجه به مدت نیم ساعت ادامه یافت. در مرحله بعد ۴۶ میلی لیتر آب دوبار تقطیر به آن اضافه گردید و با توجه به گرمازا بودن واکنش در دمای ۹۸ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه نگه داشته شد. در آخرین مرحله سنتز واکنش با افزودن ۱۴۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر و ۱۰ میلی لیتر هیدروژن پراکساید ۱۰٪ حجمی متوقف گردید، رنگ محلول در این مرحله به رنگ زرد تا قهوه ای روشن بود. در پایان برای حذف یون های اضافی و واکنش نکرده مراحل شست و شو توسط اسید هیدروکلریدریک ۵٪ و آب دی یونیزه انجام شد [۲].

۲-۲- سنتز نانو ذرات اکسید روی

برای سنتز نانو ذرات ZnO در مرحله اول باید به صورت مجزا ۵/۲ گرم سدیم هیدروکساید را در ۳۰ میلی لیتر اتانول حل کرده و سپس در محفظه ای دیگر ۱۴/۷۵ گرم زینک استات ۲ آبه را در ۶۰ میلی لیتر اتانول حل کرده و پس از آن به صورت مجزا به مدت ۱ ساعت در التراسونیک قرار گرفت. سپس این دو محلول

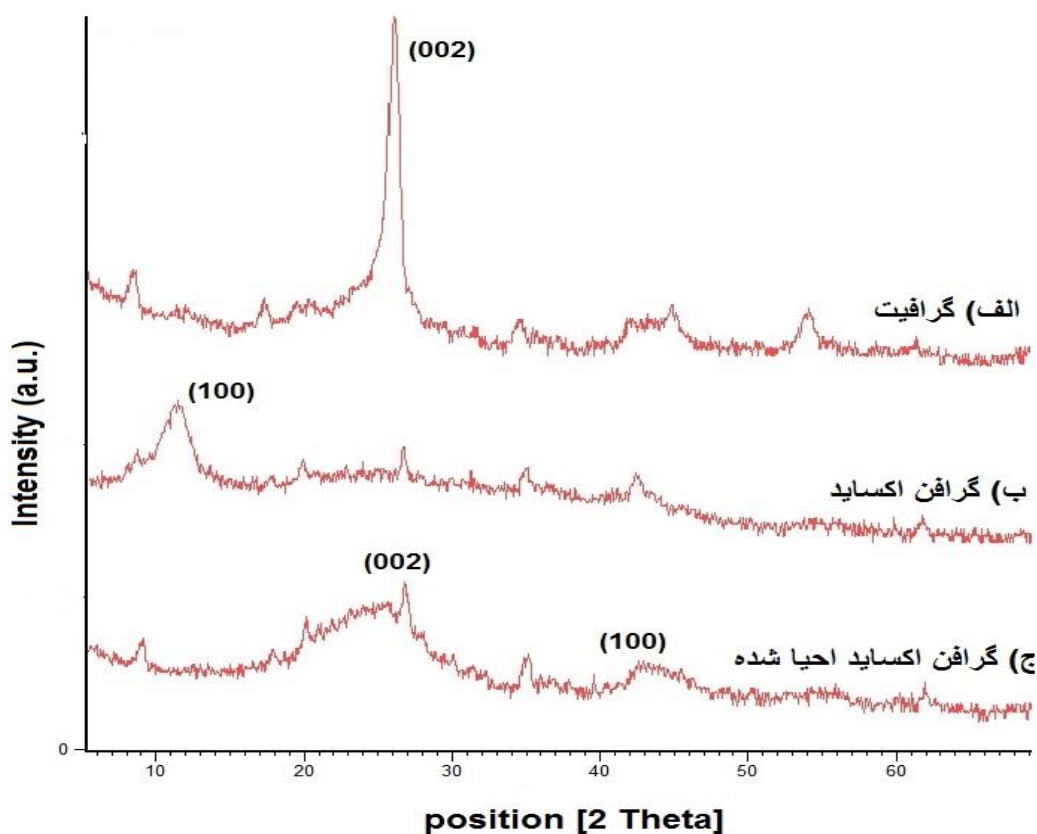
نمونه ها از آنالیز FE-SEM با مدل MIRA3TESCAN-XMU و برای احیا نمونه ها از لامپ UV 30W استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی الگوی تفرق اشعه X، گرافیت، گرافن اکساید و گرافن اکساید احیا شده، تیتانیوم دی اکسید و اکسید روی و کامپوزیت RGO-ZnO-TiO_2 شکل ۱ الگوی پراش پرتو اشعه X گرافیت، گرافن اکساید و گرافن اکساید احیا شده را نشان می دهد.

$$A(h\nu - E_g) = (h\nu\alpha)^{1/n} \quad (1)$$

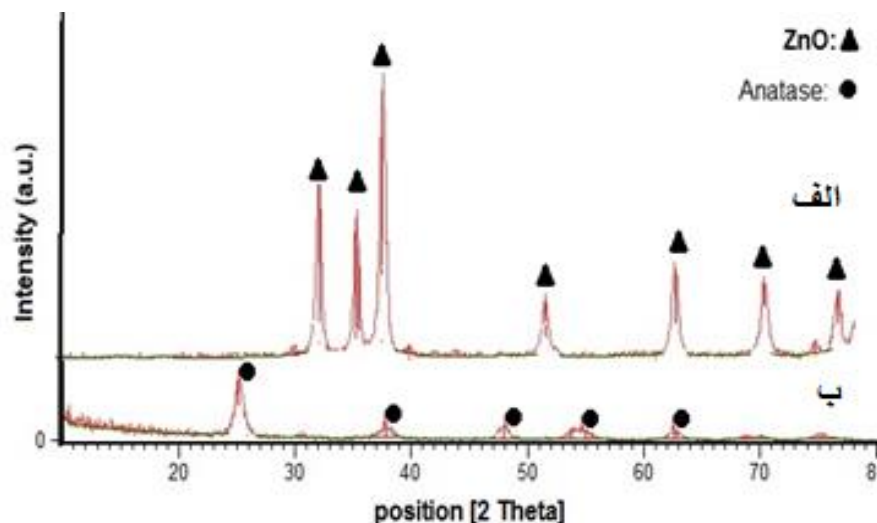
که در این رابطه h ثابت پلانک، ν فرکانس، α ضریب جذب، E_g باندگپ، A ثابت و n نشان دهنده ی ماهیت انتقال الکترون است که بین 1/2 تا 3 متغیر است. میزان باندگپ از نقطه ی تقاطع خط مماس بر منحنی (α^2 بر حسب E_g) با محور افقی محاسبه می شود. جهت بررسی میزان هدایت الکتریکی از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) از دستگاه Princeton Applied Research مدل PARSTAT 2273، برای بررسی ریزساختار



شکل (۱): الگوهای پراش اشعه X از نمونه های: (الف): گرافیت، (ب): گرافن اکساید و (ج): گرافن اکساید احیا شده

و رتزیات اکسید روی و فاز آناتاز اکسید تیتانیوم را بدون حضور هیچ گونه ناخالصی نشان می دهد.

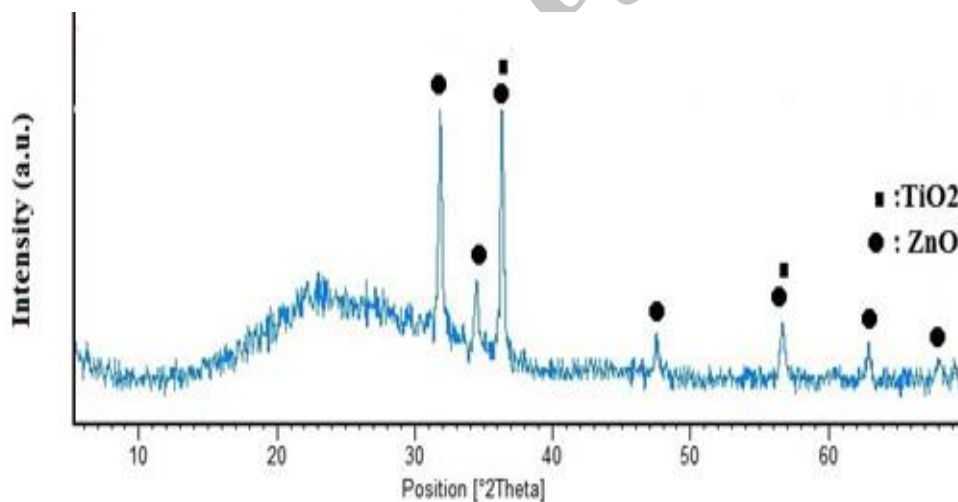
الگوی پراش اشعه X نانو ذرات TiO_2 و ZnO نیز به ترتیب در شکل (۲-الف) و (۲-ب) آورده شده است و همان طور که مشخص است به ترتیب در شکل (۲-الف) و (۲-ب)، تمامی پیک های موجود در طیف پراش به خوبی تشکیل و حضور فاز



شکل (۲): الگوهای پراش اشعه X از نمونه های: (الف): ZnO و (ب): TiO_2

حضور این فازها در نمونه RGO-ZnO- TiO_2 باشد. همچنین حضور فاز آمورف در این تصویر به حضور گرافن اکساید احیا شده نسبت داده می شود.

شکل ۳ نشان دهنده ی الگوی پراش اشعه X نمونه RGO-ZnO- TiO_2 می باشد که به خوبی حضورهم زمان فازهای ZnO و TiO_2 در الگوی XRD نشان داده شده است که می تواند دلیلی بر



شکل (۳): الگوی پراش اشعه X (XRD) از نمونه RGO-ZnO- TiO_2

۲۰۰۰-۴۵۰ نشان می دهد. در تمامی نمونه ها یک پیک cm^{-1} ۱۰۷۰ مربوط به گروه عاملی C-O می باشد. پیک دیگر که در طول موج cm^{-1} ۱۷۳۰ مشاهده می گردد مربوط به گروه عاملی کربوکسیل (C=O) است که این پیک در نمونه (گرافن اکساید احیا شده توسط نور UV به همراه دما) دارای شدت کمتری

۲-۳- بررسی طیف FTIR گرافیت، گرافن اکساید و گرافن اکساید احیا شده جهت بررسی گروه های عاملی، حاوی اکسیژن متصل به سطح جاذب از آنالیز FTIR استفاده شد. شکل ۴ آنالیز FTIR نمونه های گرافیت، گرافن اکساید سنتز شده، گرافن اکساید احیا شده زیر نور UV به همراه دما را در محدوده ی طول موج های cm^{-1}

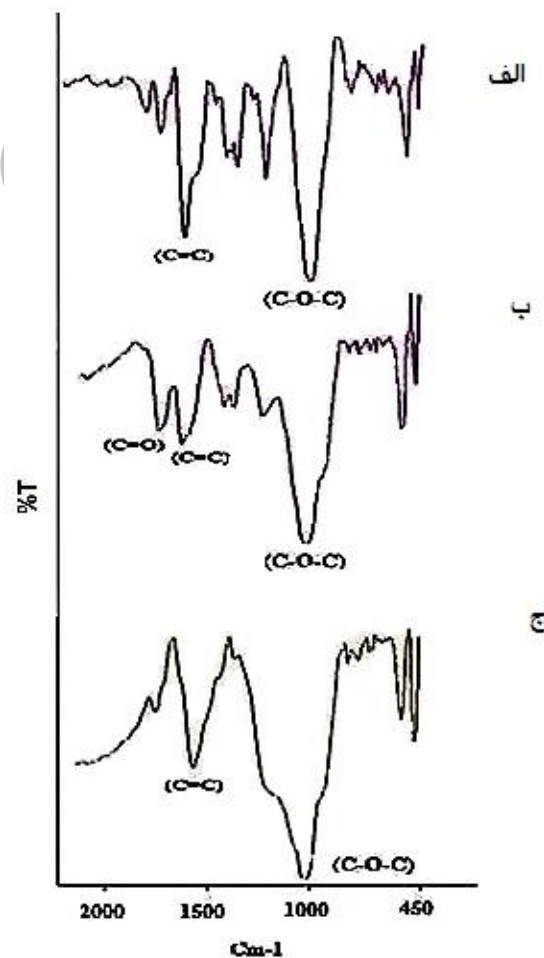
بررسی های انجام شده در آنالیز FTIR و XRD نشان دهنده ی کاهش گروه های عاملی در سطح گرافن اکساید و تبدیل شدن به گرافن اکساید احیا شده می باشد، که با توجه به بررسی های انجام شده با کاهش گروه های عاملی می توان هدایت الکتریکی را افزایش داد [۴].

۳-۳- بررسی میزان باند گپ-RGO-ZnO, RGO-ZnO, TiO₂

به دلیل اینکه باند گپ نانو ذرات سنتز شده می توانند بر روی خواص الکتریکی نمونه های ساخته شده موثر باشد لذا میزان باند گپ تمامی نانو ذرات با استفاده از طیف سنجی DRS-UV مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۵ نشان دهنده ی منحنی های مقایسه ای α^2 بر حسب Eg، نانو ذرات و نانو کامپوزیت های سنتز شده می باشد که با ترسیم خط مماس بر منحنی و روش تاك پلات می توان میزان باند گپ را محاسبه نمود. میزان باند گپ محاسبه شده برای این نمونه ها در جدول ۱ آورده شده است.

همان طور که در جدول ۱ مشاهده می گردد باند گپ نمونه های TiO₂ و ZnO به ترتیب ۳/۲۵ev، ۳/۳۰ev است که بسیار نزدیک به هم بوده اند، همچنین باند گپ گرافن اکساید احیا شده حدود ۱/۴۳ev است که بسیار کمتر از TiO₂ و ZnO است. با توجه به میزان باند گپ نانو ذرات و با توجه به بررسی های نارایان^۵ و همکارانش [۲۲]، انتظار می رود با افزودن RGO به ZnO بتوان باند گپ ZnO را کاهش داد و همان طور که قابل مشاهده است میزان باند گپ ZnO در حضور RGO از ۳/۳۰ به ۳/۲۲ کاهش یافته است. با افزودن نانو ذرات TiO₂ به نانو کامپوزیت RGO-ZnO میزان باند گپ از ۳/۲۲ به ۳/۱۱ کاهش یافت که با توجه به ثابت بودن RGO-ZnO در هر دو نانو کامپوزیت این کاهش باند گپ به افزودن نانو ذرات TiO₂ نسبت داده می شود. علت این امر این است که با توجه به اینکه در طی انجام آزمایشات بعد از لایه نشانی TiO₂ بر روی RGO-ZnO، به منظور کلسینه کردن نانو ذرات TiO₂ نمونه تحت تاثیر دما قرار

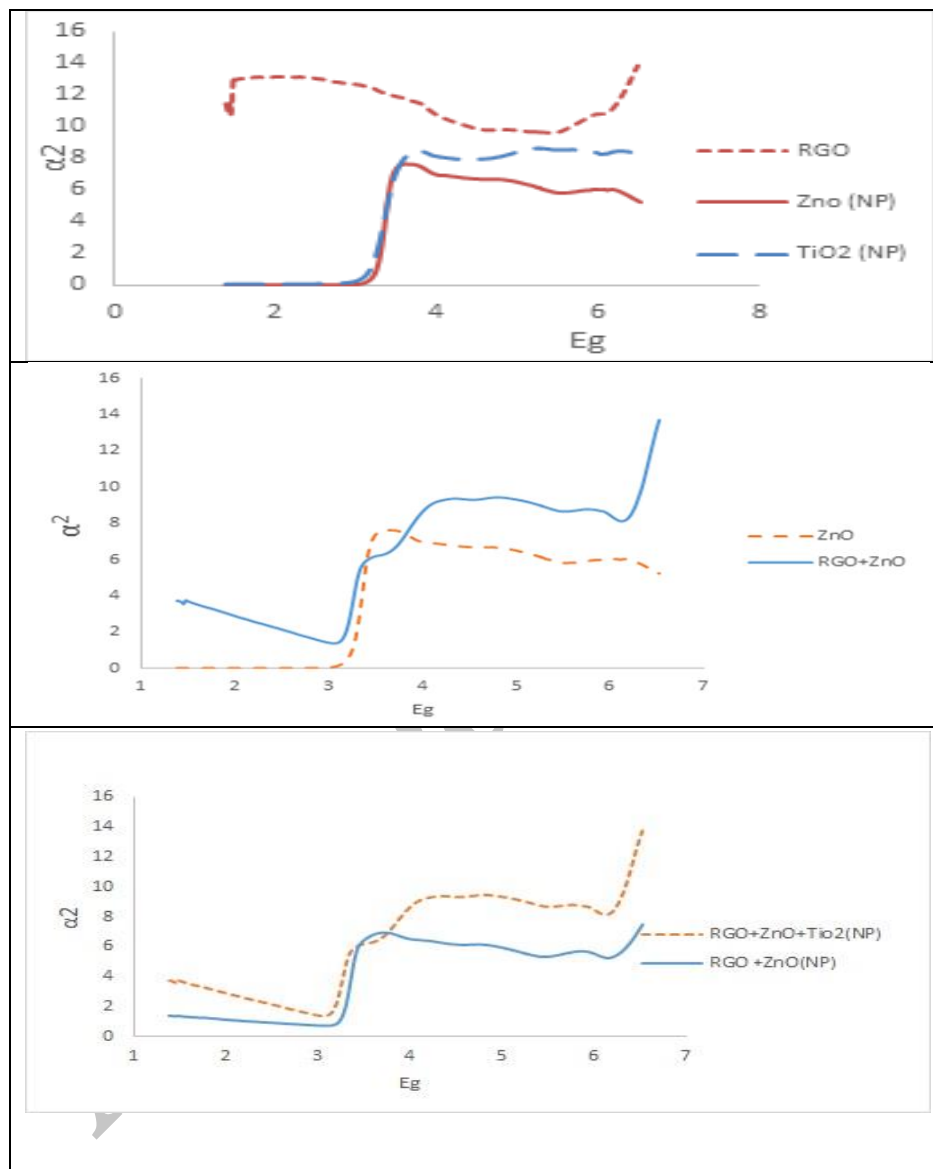
است و همچنین پیک مربوط به پیوند C=C در طول موج Cm^{-1} ۱۶۲۰ از شدت بیشتری برخوردار می باشد که می تواند دلیلی بر احیای گرافن اکساید سنتز شده باشد [۱۸-۲۰]. دلیل این احیا تحت تاثیر نور UV و دما بدین صورت می باشد، از آن جا که گرافن اکساید در رده ی مواد نیمه هادی قرار می گیرد، لذا با قرار گیری تحت نور UV، الکترون آزاد ایجاد شده که این الکترون ها می توانند در فرآیند اکسیداسیون و احیا شرکت نمایند. علاوه بر این با قرار گیری تحت اتمسفر آرگون، با افزایش دما اکسیژن تعادلی کاهش یافته که می تواند گروه های عاملی را از سطح جدا سازد [۲].



شکل (۴): طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز FTIR از نمونه های: (الف): گرافیت، (ب): گرافن اکساید و (ج): گرافن اکساید احیا شده

جدید در بین باند هدایت و باند ظرفیت گردیده که در مجموع باعث کاهش باند گپ می گردد.

گرفته، احتمالاً دوپ یون های Ti^{4+} به درون شبکه ZnO احتمال وقوع داشته و این موضوع می تواند باعث تشکیل سطوح فرمی



شکل (۵): آنالیز DRSUV نانو ذرات و نانو کامپوزیت های RGO-ZnO و RGO-ZnO-TiO₂

۳-۴- بررسی طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه

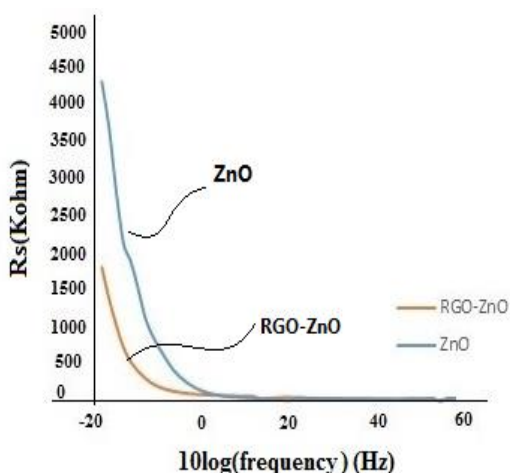
های RGO, RGO-ZnO, RGO-ZnO-TiO₂ و RGO

شکل ۶ نشان دهنده ی منحنی مقاومت بر حسب frequency 10log نمونه های GO و RGO می باشد، همان طور که قابل مشاهده است با کاهش گروه های عاملی گرافن اکساید (GO) و تبدیل به گرافن اکساید احیا شده (RGO) هدایت الکتریکی

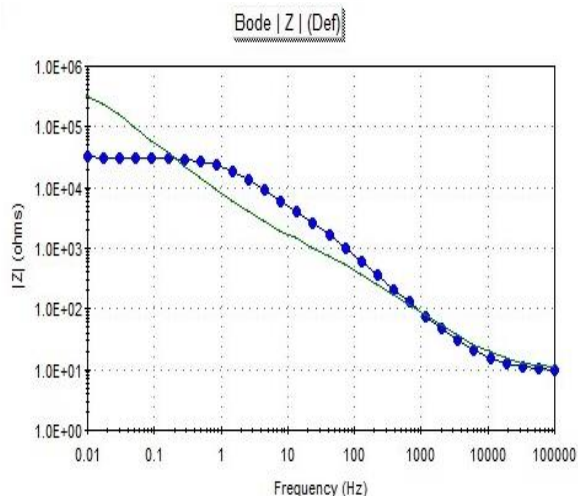
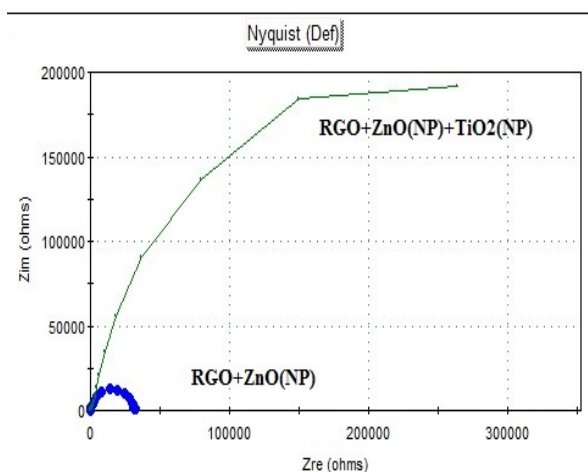
جدول (۱): مقایسه میزان باند گپ نانو ذرات و کامپوزیت های RGO-ZnO

RGO-ZnO-TiO₂

نمونه	TiO ₂	ZnO	RGO	RGO-ZnO	RGO-ZnO-TiO ₂
باند گپ (ev)	۳/۲۵	۳/۳۰	۱/۴۳	۳/۲۲	۳/۱۱

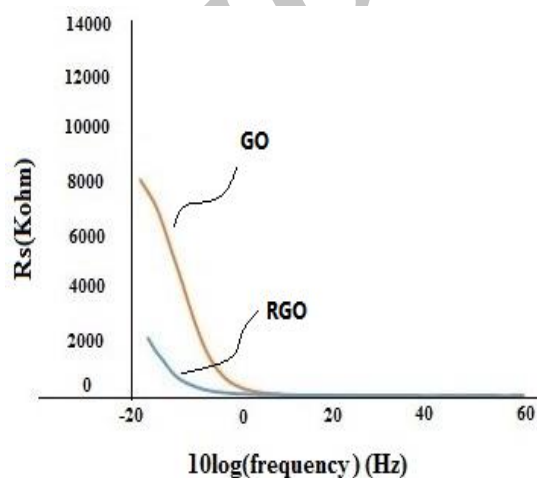


شکل (۷): منحنی مقاومت بر حسب، $10 \log(\text{frequency})$ نمونه های RGO-ZnO و ZnO



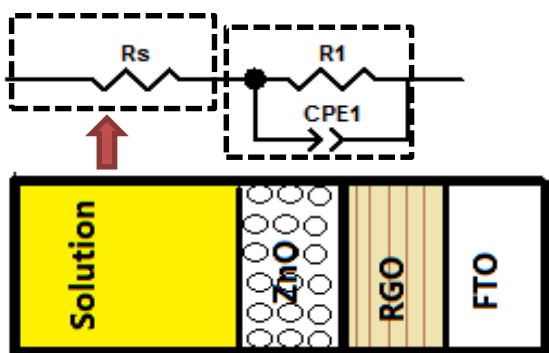
شکل (۸): طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نانو کامپوزیت RGO-ZnO-TiO₂ و ZnO

افزایش یافته است. علت این امر وجود گروه های عاملی اکسیژن داری همچون کربوکسیل-اپوکسید و هیدورکسیل هایی است که دارای پیوند کووالانسی به سطح بوده اند که باعث ایجاد الکترون های مقید و در نتیجه کاهش هدایت الکتریکی می شوند. همچنین در پژوهشی که توسط نوربخش و همکاران [۲۳] انجام گرفته شد، نشان داده شد که این گروه های عاملی نقش عایق را بازی می کنند. لذا با کاهش گروه های عاملی می توان به افزایش هدایت الکتریکی کمک نمود.



شکل (۶): منحنی مقاومت بر حسب، $10 \log(\text{frequency})$ نمونه های RGO و GO

شکل ۷ نشان دهنده طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه های ZnO و RGO-ZnO می باشد که همان طور که قابل مشاهده است حضور RGO در نانو کامپوزیت RGO-ZnO(NP)، نقش مثبتی در جهت کاهش مقاومت نانو ذرات ZnO نشان دهد، که یکی از علل کاهش مقاومت را می توان نقش مثبت RGO در کاهش باند گپ ZnO و همچنین جلوگیری از باز ترکیب الکترون و حفره ایجاد شده در نانو ذرات ZnO دانست [۸ و ۲۲].

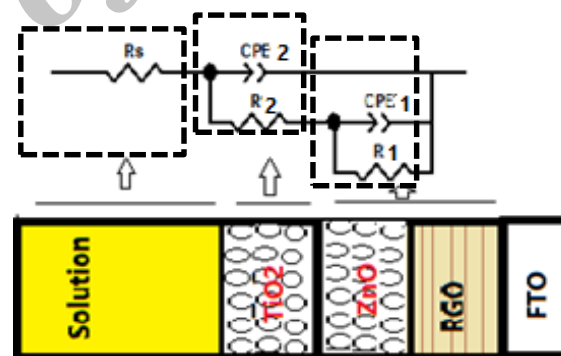


شکل (۱۰): مدار معادل های مربوط به نمونه RGO- ZnO(NP)

با توجه به داده های جدول ۲، R_s مربوط به مقاومت محلول بوده و با توجه به ثابت بودن محلول در تمامی آزمایش ها میزان R_s تقریباً ثابت بوده است. همان طور که از مدار معادل دو نمونه و داده های جدول قابل مشاهده می باشد، هر دو نمونه دارای مقاومت خازنی (CPE1) و مقاومت انتقال بار (R_1) می باشند که مربوط به لایه RGO-ZnO می باشند. با افزودن لایه سوم یعنی نانو ذرات TiO_2 ، جهت تطابق گراف پیشنهادی نرم افزار zview با داده های نمونه باز هم یک مقاومت خازنی (CPE2) و یک مقاومت انتقال بار (R_2) دیگر به مدار افزوده شده است که همان طور که مشاهده می گردد علاوه بر افزوده شدن مقاومت انتقال بار و خازنی جدید (CPE_2, R_2)، میزان (CPE_1, R_1) نیز افزایش یافته است و در کل باعث افزایش مقاومت کلی مدار از Ω $10^4 * 1/8$ به Ω $10^4 * 76/5$ گردیده است.

شکل ۸ نشان دهنده ی مقایسه طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی منحنی های نایکویست و مقاومت بر حسب فرکانس از دو نمونه RGO-ZnO و RGO-ZnO-TiO₂ می باشد. همان طور که قابل مشاهده است نانو کامپوزیت RGO-ZnO-TiO₂ دارای مقاومت بیشتری نسبت به نانو کامپوزیت RGO-ZnO می باشد. با توجه به ثابت بودن RGO-ZnO در این دو نانو کامپوزیت این افزایش مقاومت به افزودن نانو ذرات TiO_2 نسبت داده می شود.

برای بررسی های بیشتر مدار معادل های مربوط به نمونه RGO-ZnO, RGO- ZnO(NP)-TiO₂(NP) با استفاده از نرم افزار ZView رسم گردید و به همراه شماتیکی از نمونه ها به ترتیب در شکل های ۹ و ۱۰ آورده شده است. همچنین داده های مربوط به طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در جدول ۲ آورده شده است.



شکل (۹): مدار معادل های مربوط به نمونه RGO- ZnO(NP)-

 $TiO_2(NP)$ جدول (۲): داده های مربوط به طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه های RGO-ZnO, RGO-ZnO-TiO₂

Sample	R_s (Ω)	CPE1 (F)	R_1 (Ω)	CPE2 (F)	R_2 (Ω)
RGO-ZnO(NP)-TiO ₂ (NP)	۹/۸۱	۱/۱۱*۱۰-۵	۵/۷۳۰*۱۰۵	۱/۴۰*۱۰-۵	۲۵۸۷
RGO-ZnO	۹/۵۹	۴/۶۳*۶-۱۰	۳۰۸۸۷	-	-

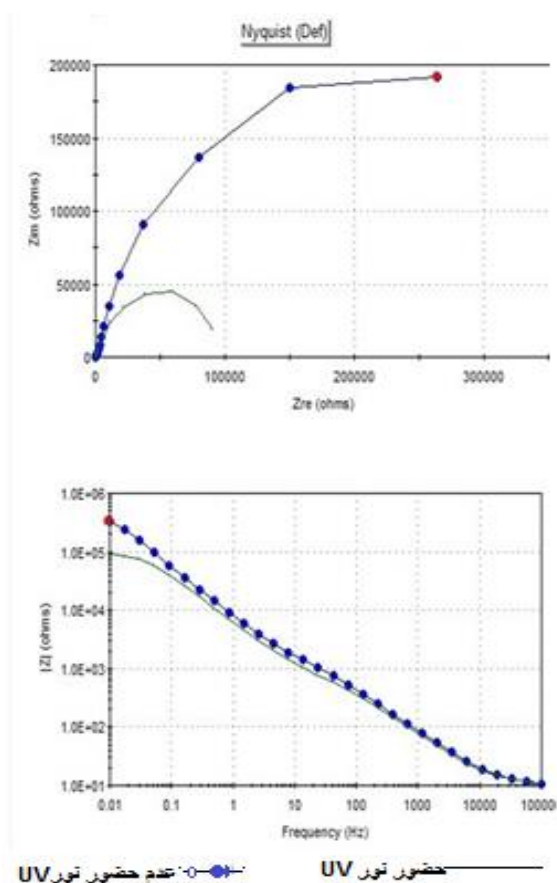
پژوهش، میزان سطح انرژی باند هدایت این سه ماده به ترتیب $RGO(-4.42) < TiO_2(-4.2) < ZnO(-4.05)$ و میزان سطح انرژی

برای تعیین علت این افزایش مقاومت، به بررسی مکانیزم باندگپ پرداخته می شود. مطالعات کتابخانه ای بر روی باند ظرفیت (VB) و باند هدایت (CB) سه ماده ی مورد بررسی در این

$$E = h.c/\lambda \quad (2)$$

در این رابطه، E انرژی موج (j)، h یک عدد ثابت به نام ثابت پلانک، c سرعت نور (m/s) و λ طول موج نور (m) است. همان طور که در این رابطه مشاهده می گردد، انرژی هر موج، با طول موج آن رابطه عکس دارد.

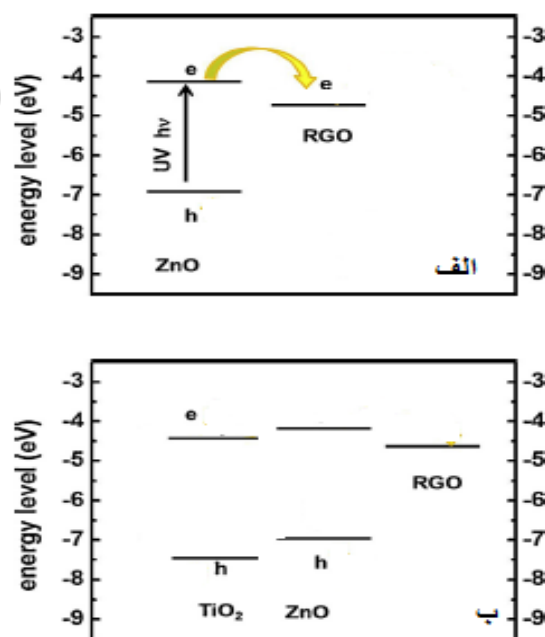
با توجه به مطالب بیان شده تا این مرحله، با ایجاد انرژی در یک نیمه رسانا توسط نور UV، می توان به تحریک و حرکت الکترون ها و در نتیجه ایجاد جریان و کاهش مقاومت کمک نمود. با توجه به مطالعات فوق، علت بالا بودن میزان مقاومت نمونه RGO-ZnO-TiO₂ در مقایسه با RGO-ZnO به سد پتانسیل ایجاد شده مربوط می گردد. جهت اثبات این موضوع، این نمونه تحت نور UV قرار گرفت.



شکل (۱۲): طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت RGO-ZnO-TiO₂ در حضور و عدم حضور نور UV

باند ظرفیت به ترتیب، $\text{TiO}_2(-7.4) < \text{ZnO}(-7.25)$ می باشد [۵ و ۱۱].

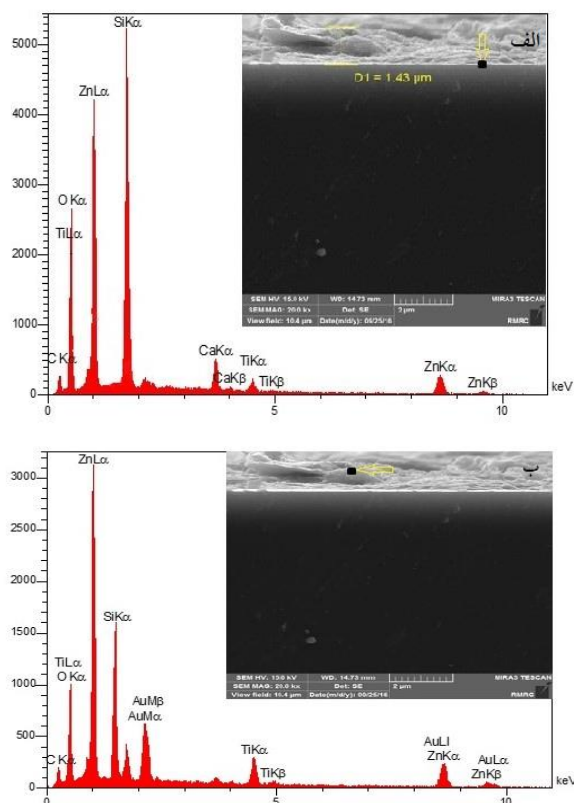
شکل ۱۱ شماتیکی از مقایسه این سطوح انرژی را نشان می دهد. با توجه به این مکانیزم زمانی که در کامپوزیت RGO-ZnO به دلیل بالاتر بودن سطح انرژی ZnO نسبت به RGO، انتقال الکترون می تواند به راحتی از باند هدایت ZnO به RGO صورت بپذیرد (شکل ۱۱-الف) اما زمانی که TiO₂ به عنوان لایه سوم قرار می گیرد، به دلیل پایین تر بودن سطح انرژی TiO₂ نسبت به ZnO، انتقال الکترون با یک مانع رو به رو می شود و مانند سدی عایق عمل می کند و باعث افزایش مقاومت می گردد (شکل ۱۱-ب).



شکل (۱۱): شماتیکی از سطح انرژی: (الف): RGO-ZnO و (ب): RGO-ZnO-TiO₂

برای غلبه بر این سد انرژی، نیاز است که به الکترون انرژی داده شود. این انرژی می تواند به شکل گرما یا امواج الکترومغناطیسی باشد. همچنین امواج الکترومغناطیسی نیز دارای انرژی هستند. انرژی امواج الکترومغناطیسی بر حسب طول موج آنها مطابق با رابطه ۲ قابل محاسبه است.

به حضور گرافن اکساید در آزمون توزیع انرژی پرتوی ایکس (EDX) مربوط می‌شود. همچنین آنالیز XRD در شکل ۳ نیز موید تشکیل فازهای مربوط به RGO، ZnO و TiO_2 می‌باشد. نتیجه دیگر که از این تصویر حاصل می‌شود، حضور پوشش یکنواخت و کاملا پوشیده شده بر سطح شیشه است.



شکل (۱۴): نمودار EDX به همراه تصویر (FE-SEM) از دو نقطه: (الف): نزدیک و (ب): دور تر به سطح شیشه و مقطع عرضی نمونه RGO-ZnO (NP)- TiO_2 (NP)

۴- نتیجه گیری

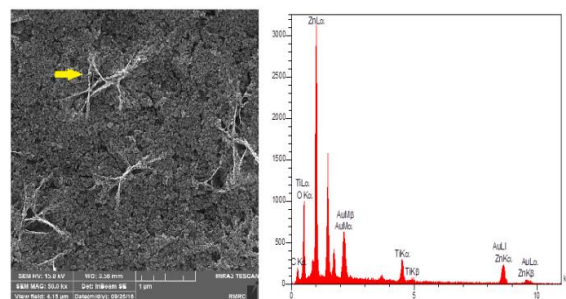
در تحقیق حاضر گرافن اکساید با روش هامر اصلاح شده سنتز شده و سپس تحت نور UV و دما احیا گردید و در ادامه خاصیت الکتریکی RGO و GO با یکدیگر مقایسه گردید که RGO با کاهش گروه‌های عاملی هدایت الکتریکی بیشتری را نشان داد. با توجه به بررسی‌های انجام گرفته بر روی میزان باند گپ نانو ذرات سنتز شده، RGO دارای باند گپ بسیار کمتری

شکل ۱۲، مقایسه ای از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نانو کامپوزیت RGO-ZnO- TiO_2 را در حضور و عدم حضور نور UV نشان می‌دهد. همان طور که قابل مشاهده است با قرار گیری تحت نور UV، مقاومت نمونه به شدت کاهش یافته است که می‌تواند اثباتی بر غلبه الکترون‌ها بر سد مقاوم در حضور نور UV به عنوان عاملی خارجی باشد.

۳-۵- بررسی ریز ساختاری نانو کامپوزیت RGO-ZnO- TiO_2

باتوجه به اهمیت چگالی سطح ذرات بر مقاومت (هر چه چگالی کمتر بوده و در نتیجه فضای خالی بیشتر باشد، این فضاهای خالی می‌توانند نقش عایق را بازی کرده و هدایت الکتریکی را کاهش دهند) لذا تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از سطح و مقطع عرضی به همراه طیف سنجی توزیع انرژی پرتو ایکس (EDX) از دو قسمت نمونه فوتوآند RGO-ZnO (NP)- TiO_2 (NP) به ترتیب در شکل‌های ۱۳ و ۱۴ نشان داده شده است.

همان طور که قابل مشاهده می‌باشد بر روی سطح نمونه ذرات TiO_2 با نظم خاصی پوشش داده شده اند و در بعضی از نقاط حضور ذرات الیافی شکل RGO قابل مشاهده است.



شکل (۱۳): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از سطح نمونه RGO-ZnO- TiO_2 به همراه EDX

ضخامت نمونه پوشش داده شده در حدود $1/43$ میکرومتر بوده است که در شکل ۱۴ به خوبی مشخص شده است، حضور عناصر Ti و Zn و O نشان دهنده ی ترکیبات TiO_2 و ZnO و همچنین C

- [4] S. Ryong Kim, M. Khaled Parvez & M. Chhowalla, "UV- reduction of grapheme oxide and its application as an interfacial layer to reduce the back - transport reactions in dye sensitized solar cells", *Chemical physical letters*, Vol. 483, pp. 124-127, 2009.
- [5] X. Liu, L. Pan, T. Lv & Z. Sun, "Investigation of photocatalytic activities over ZnO-TiO₂- reduced graphene oxide composite synthesized via microwave -assisted reaction", *Journal of colloid and interface science*, Vol. 394, pp. 441-444, 2013.
- [6] G. Williams, B. Seger & Prashant V. Kamat, "TiO₂-Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide", *ACS Nano*, Vol. 7, pp. 1487-1491, 2008.
- [7] T. Xu, L. Zhang & H. Cheng, "Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study", *Catal. B: Environ.*, Vol. 101, pp. 382-387, 2011.
- [8] X. Liu, L. Pan, Q. Zhao, T. Lv, G. Zhu, T. Chen, T. Lu, Z. Sun & C. Sun, "UV- assisted photocatalytic synthesis of ZnO - reduced graphene oxide composite with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr(VI)", *Chemical engineering journal*, Vol. 183, pp. 238-243, 2012.
- [9] Nekoubin, H. Ghayour Najafabadi & M. Nasr Esfahani, "An Illustration of Photocatalytic Properties of ZnO nanorods array Films", *J. Adv. Mater. Process*, Vol. 1, No. 1, pp. 39-45, 2013.
- [10] A. Anish Madhavan, A. Mohandas, A. Licciulli, K. P. Sanosh, P. Praveen, R. Jayakumar, S. V. Nair, A. Sreekumaran Nair & A. Balakrishnan, "Electro spun continuous nano fibres based on TiO₂-ZnO-Graphene composite", *RSC Advances*, 2013.
- [11] F. Tuz Johra & W. Gwang Jung, "RGO- TiO₂-ZnO composite: Synthesis, characterization and application to photo catalysis", *Applied catalysis A: General*, Vol. 491, pp. 52-57, 2015.
- [12] H. Tian, H. Fan, H. Guo & N. Song, "Solution-based synthesis of ZnO/carbon nanostructure by chemical coupling for high performance gas sensors", *Sensor and Actuator*, Vol. 195B, pp. 132-139, 2014.

نسبت به ZnO و TiO₂ بوده، لذا به بررسی تاثیر افزودن RGO به ZnO پرداخته شد و نتایج نشان دادند افزودن RGO نه تنها باعث کاهش باند گپ ZnO از ۳/۳۰ به ۳/۲۲ شده است بلکه باعث افزایش هدایت الکتریکی نیز گردیده است. در نهایت به بررسی تاثیر افزودن TiO₂ به نانو کامپوزیت RGO-ZnO پرداخته شد که افزودن TiO₂ نیز باعث کاهش باند گپ این نانو کامپوزیت از ۳/۲۲ به ۳/۱۱ شده است، اما با توجه به مدارهای معادل این دو نانو کامپوزیت، با افزودن نانو ذرات TiO₂ به نمونه RGO-ZnO یک مقاومت خازنی و یک مقاومت انتقال بار به مدار افزوده شد که باعث افزایش مقاومت کل و در نتیجه کاهش هدایت الکتریکی مدار شده است. با بررسی مکانیزم این پدیده این نتیجه حاصل شد که، علت بالا بودن میزان مقاومت نمونه RGO-ZnO-TiO₂ در مقایسه با RGO-ZnO به سد پتانسیل ایجاد شده به دلیل بالاتر بودن سطح انرژی ZnO نسبت به TiO₂ مربوط می گردد، که با دادن انرژی از طریق نور UV می توان بر این سد پتانسیل غلبه نمود و هدایت الکتریکی را افزایش داد. همچنین از این نمونه بررسی های فازی و ریز ساختاری صورت گرفت که این بررسی ها به خوبی حضور هم زمان این نانو ذرات را در نانو کامپوزیت RGO-ZnO-TiO₂ نشان دادند.

۵- مراجع

- [1] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. Won Suk, J. R. Potts & R. S. Ruoff, "Graphene and graphene oxide: Synthesis, Properties, and applications", *Adv. Materials* (2010)1-19.
- [2] J. Guerrero Contreras & F. Caballero Briones, "Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variation of the Hummers method", *Materials chemistry and physics*, pp. 1-12, 2015.
- [۳] ت. آقاچانی، "بررسی رفتار الکتروشیمیایی و کاربرد الکتروکود طلا اصلاح شده بوسیله گرافن عامل دار شده در لبه ها"، ارشد دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۹۱.

- [23] A. Nourbakhsh, S. abbaspour, M. Masoud, S. N. Mirsatari, A. vahedi, K. J. D. Mackenzie, "Photocatalytic properties of mesoporous TiO_2 nanocomposites modified with carbon nanotubes and copper", *Ceramics International*, Vol. 42, pp. 11901-11906, 2016.
- [24] آ. فتاح الحسینی و ا. ایمان طلب، "بررسی رفتار الکتروشیمیایی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ کم کربن در یک محلول قلیایی با روش موت-شاتکی و روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی"، فصلنامه علمی پژوهشی فرایند های نوین در مهندسی مواد، شماره ۲، تابستان، ۱۳۹۳.
- ۶- پی نوشت**
-
- [1] Xu
[2] Liu
[3] Madhavan
[4] Johra
[5] Narayan
[6] valance band
[7] conduction band
- [13] S. S. Kanmani & K. Ramachandran, "Synthesis and characterization of TiO_2/ZnO core/shell nanomaterials for solar cell applications", *Renewable Energy*, Vol. 43, pp. 149-156, 2012.
- [14] Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors- Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra, Shimadzu Application News, 2013.
- [15] A. Fakhri, "Adsorption characteristics of graphene oxide as a solid adsorbent for aniline removal from aqueous solutions: Kinetics, thermodynamics and mechanism studies", *Journal of Saudi Chemical Society*, 2013.
- [16] S. Debnath, A. Maity & K. Pillay, "Impact of process parameters on removal of Congo red by graphene oxide from aqueous solution", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 2, pp. 260-272, 2014.
- [17] L. H. Tang, Y. Wang, Y. M. Li, H. B. Feng, J. Lu & J. H. Li, "Preparation, Structure, and Electrochemical Properties of Reduced Graphene Sheet Films", *Adv. Funct. Mater*, Vol. 19, pp. 2782-2789, 2009.
- [18] Li, Y., et al., "Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes", *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 91, pp. 361-368, 2013.
- [19] P. Sharma & M. R. Das, "Removal of a cationic dye from aqueous solution using graphene oxide nanosheets: investigation of adsorption parameters", *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 58, pp. 151-158, 2012.
- [20] Li, Y., et al., "Preparation of ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes", *Materials research bulletin*, Vol. 37, pp. 313-318, 2002.
- [21] S. Pei, H. Ming Cheng, "The reduction of graphene oxide", *Carbon*, Vol. 50, pp. 3210-3228, 2012.
- [22] G. Nisha Narayanan, G. Deepan P & A. Karthigeyan, "Structural and optical properties of zinc oxide- reduced graphene oxide nanocomposite thin film prepared by hydrothermal method", *International journal of chem tech research*, Vol. 3, pp. 1065-1071, 2015.

The effect of adding TiO₂ nanoparticle on the electrical conductivity of RGO-ZnO nanocomposite

Najme Lotfian¹, Amirabbas Nourbakhsh^{2*}, Parisa Mashayekhi³, Sara Abbaspour⁴, Seyed Mehdi Mirhadi⁵, Saied Jabar zare⁶

1- Ph.D. Student, Young Researchers and Elite Club, Shahreza Branch, Islamic Azad university, Shahreza, Iran

2- Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Iran

3- M.Sc. Student, Department of Materials Science and Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Iran

4- Ph.D. Student, Advanced Materials Rsearch Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad university, Najafabad, Iran

5- Lecturer, Student, Department of Materials Science and Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Iran

6- Lecturer, Advanced Materials Rsearch Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad university, Najafabad, Iran

*Corresponding author: anourbakhs@yahoo.com

Abstract

This present research was related to electrical conductivity of RGO-ZnO-TiO₂ nanocomposite in comparison RGO-ZnO nanocomposite. In order to carry out this research, at first graphene oxide was synthesized by using modified Hummer method and reduction of graphene oxide (reduced graphene oxide(RGO), was done by UV light and temperature. TiO₂ and ZnO nanoparticles were synthesized by sol-gel method. XRD, FTIR and DRSUV were used to investigate these nanoparticles.

For sample preparation, dip coating method was used and all particles were coated on the surface of FTO respectively. for investigation of adding TiO₂ nanoparticles on the electrical conductivity and amount of band gap of RGO-ZnO nanocomposite, electrochemical impedance spectroscopy and talc plot were used.

The results of comparison between these 2 samples showed that adding TiO₂ nanoparticle to RGO-ZnO nanocomposite reduced band gap from 3.22 to 3.11 and increase resistance from $2.8 \times 10^4 \Omega$ to $5.76 \times 10^4 \Omega$. with study of level energy of RGO, ZnO and TiO₂ nanoparticles, the reason of increasing resistance related to higher ZnO energy level in comparison to TiO₂ energy level and electron inability to overcome of this level energy in the absence of UV light .with putting this sample under UV light could be reduced this resistance.

Keywords:

nanocomposite, RGO-ZnO, electrical conductivity, TiO₂, electrochemical impedance spectroscopy.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Najme Lotfian, Amirabbas Nourbakhsh, Parisa Mashayekhi, Sara Abbaspour, Seyed Mehdi Mirhadi, Saied Jabar zare, The effect of adding TiO₂ nanoparticle on the electrical conductivity of RGO-ZnO nanocomposite, in Persian, New Process in Material Engineering, 2018, 12(2), 27-40.