

# سنتز، مشخصه‌یابی و بررسی خواص نوری ترکیب $TiO_2$ / گرافن

مطهره درویشی | جمیله سیدیزدی\*

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان

## چکیده

و محدوده‌ی پاسخ نوری باریک می‌باشد. بنابراین، ترکیب  $TiO_2$  به‌عنوان یک فوتوکاتالیست ارزان قیمت و غیرسمی - و گرافن، یک ایده‌ی کلیدی بوده که به طور وسیعی بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی آن تأثیر دارد و از پرکاربردترین پژوهش‌ها جهت نمایش افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی است [۱].

گرافن، تک لایه‌ای از اتم‌های کربن با ساختار لانه زنبوری می‌باشد. این ماده به علت خواص برجسته مکانیکی، الکتریکی، گرمایی، نوری و مساحت سطح ویژه‌ی بالا (تقریباً  $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ )، توجه زیادی را به خود جلب کرده [۲] و باعث شده که از گرافن به عنوان یک زیرلایه‌ی جدید، برای تشکیل ساختارهای هیبریدی با نانومواد گوناگون استفاده شود. یکی از روش‌های مهم برای تولید نانوهیبریدها، رشد نانوبلور مربوطه روی ورق گرافن می‌باشد. بعد از کنترل هسته‌سازی و رشد نانوبلور، برهم‌کنش و پیوند شیمیایی بهینه، بین نانوبلورها و گرافن صورت می‌گیرد و باعث جفت‌شدگی مکانیکی و الکتریکی خیلی قوی در هیبرید می‌شود. از روش‌های تشکیل نانوبلورها روی ورق‌های گرافن، می‌توان به نشست الکتروشیمیایی، شل-ژل، نشست شیمیایی فاز بخار، هیدروترمال و میکروویو اشاره کرد.  $TiO_2$  به علت ارزان بودن، پایداری بالا و فعالیت نوری مؤثر، به طور وسیعی برای کاربردهایی از قبیل فوتوکاتالیستی و فوتوالکتروشیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد.  $TiO_2$  در محدوده‌ی نور فرابنفش فعال است اما این بخش، تنها ۴٪ از نور خورشید را که به زمین می‌رسد، تشکیل می‌دهد. اگر بتوان شکاف انرژی  $TiO_2$  را کاهش داد یا آن را به ماده‌ای با شکاف انرژی کوچکتر متصل کرد، این ماده در ناحیه مرئی فعال شده و مقدار بیشتری از انرژی خورشید را جذب می‌کند؛ این در حالی است که انتظار می‌رود گرافن، نیم‌رسانایی با گاف صفر، در اثر پیوند با  $TiO_2$  عملکرد فوتوکاتالیستی  $TiO_2$  را بهبود بخشد [۳]. طبق گزارشات داده شده، ترکیبات  $TiO_2$  / گرافن، در تجزیه نوری رودامین-بی تحت تابش فرابنفش،

هیبریداسیون گرافن، یک روش محبوب برای ایجاد مواد مرکب بسیار رسانا و سطوح با جذب بالاست. در این مقاله نانوترکیب  $TiO_2$  / گرافن، با روش ساده و سریع میکروویو و از طریق واکنش اکسیدگرافن و n-بوتیل-اورتوتیتانات در حلال آب/اتانول تهیه شده است. ابتدا ورق‌های اکسیدگرافیت، با روش هامرز،  $TiO_2$  بهبود یافته تهیه شد. سپس از n-بوتیل-اورتوتیتانات و مخلوط آب/اتانول و اکسیدگرافن، جهت هیدرولیز تیتانیا و تشکیل نانوبلورهای آن بر روی اکسیدگرافن و از تابش میکروویو، جهت تهیه نانوترکیب  $TiO_2$  / گرافن، استفاده شد؛ به طوری که تابش میکروویو، منجر به کاهش اکسیدگرافن به گرافن می‌گردد. مشاهده‌ی پیوند Ti-O-C تأیید کننده‌ی تشکیل هیبرید گرافن با  $TiO_2$  می‌باشد. از خصوصیات این هیبرید، بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی کلی نانوترکیب تولید شده می‌باشد که با استفاده از تجزیه‌ی متیلن بلو تحت تابش فرابنفش نشان داده شده است. مشخصه‌یابی هیبرید، با استفاده از XRD، UV-Vis و FTIR انجام شده است.

واژگان کلیدی: گرافن، دی‌اکسید تیتانیوم، هیبرید گرافن / دی‌اکسید تیتانیوم، فوتوکاتالیست

## ۱. مقدمه

بالا رفتن سراسری دمای زمین و افزایش غلظت آلاینده‌ها تنها دو مورد از نتایج زیست‌محیطی مرتبط با پیشرفت تکنولوژی هستند. یکی از راه‌های ممکن برای حل این معضلات و سایر مشکلات زیست-محیطی موجود، توسعه‌ی فوتوکاتالیست‌های بسیار کارآمد می‌باشد. متداول‌ترین فوتوکاتالیست مطالعه شده  $TiO_2$  است. اما مشکل  $TiO_2$  خالص در این خصوص، بازده کم

قرار گرفت تا اینکه سوسپانسیون همگنی بدست آمد که در این مرحله نانوذرات  $TiO_2$  تحت هیدرولیز به GO متصل شدند. سوسپانسیون حاصل، داخل میکروبیوتابش میکروموج قرار گرفت که طی آن، اکسیدگرافن به گرافن کاهش یافت.

#### ۴. نتایج و بحث

با استفاده از الگوی XRD، درجه‌ی اکسیداسیون گرافیت و فاصله بین لایه‌ای را می‌توان بدست آورد. همان‌طور که در شکل (الف) دیده می‌شود، قله‌ی  $2\theta = 25 \sim 30^\circ$  مربوط به گرافیت، ناپدید شده و قله‌ی جدیدی در  $2\theta = 10/76^\circ$  متناظر با اکسیدگرافیت، ظاهر شده است. طبق رابطه‌ی براگ (۱)، فاصله‌ی بین لایه‌ای اکسیدگرافیت،  $8/21 \text{ \AA}$  بدست آمده که در مقایسه با گرافیت با فاصله‌ی بین لایه‌ای  $3/4 \text{ \AA}$ ، افزایش یافته که نشان می‌دهد گرافیت به خوبی اکسید شده است.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

در این رابطه،  $\lambda$  طول موج تابش پرتو ایکس و  $\theta$  زاویه براگ است. از شکل (ب) طیف XRD نانوهیبرید  $TiO_2$ /گرافن، قله‌های فاز آناتاس  $TiO_2$  قابل مشاهده است. قله‌های موجود در  $25/30^\circ$ ،  $37/8^\circ$ ،  $48^\circ$ ،  $55/1^\circ$ ،  $62/7^\circ$  به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۲۱۱) و (۲۰۴) می‌باشند که در واقع صفحات بلوری فاز آناتاس  $TiO_2$  (طبق JCPDSH21-127/2) می‌باشند. همان‌طور که دیده می‌شود قله‌ی تیز مربوط به GO در این نمودار ناپدید شده که نشان دهنده شکسته شدن GO کپه‌ای به صورت لایه‌های مجزا است. از رابطه‌ی شرر (۲) اندازه‌ی میانگین نانوذرات  $TiO_2$ ،  $2/47 \text{ nm}$  به دست آمده است.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

در این رابطه،  $\lambda$  طول موج تابش پرتو ایکس و  $\beta$  پهنا‌ی بلندترین قله در نصف ارتفاع و  $\theta$  زاویه‌ی پراش براگ است. شکل ۱ الف و ب به ترتیب طیف XRD اکسید گرافیت و هیبرید مربوطه را نشان می‌دهند.

دارای تقریباً ۳ تا ۴ برابر، فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتر، در مقایسه با  $TiO_2$  خالص می‌باشند [۴]. برخی مطالعات ثابت کرده‌اند که خاصیت پذیرش و انتقال الکترون در گرافن، یک راه‌حل مناسب برای هدایت حامل‌های بار تولید شده فراهم می‌کند که در نتیجه، طول عمر جفت الکترون-حفره ایجاد شده توسط نیمه‌هادی‌ها را تحت تابش نور، افزایش می‌دهد و به این ترتیب با جلوگیری از بازترکیب حامل‌ها، فعالیت فوتوکاتالیستی نیمه‌هادی‌ها برای واکنش‌های مورد نظر، بهبود خواهد یافت. اخیراً تهیه و ساخت نانوترکیبات  $TiO_2$ /گرافن، با روش‌های مختلف، توسط محققان زیادی برای برنامه‌های کاربردی گزارش شده است [۵]. از کاربردهای بالقوه هیبرید  $TiO_2$ /گرافن، می‌توان به بهبود کارایی باتری یون لیتیوم، فوتوکاتالیست‌ها و سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای اشاره کرد [۳-۵].

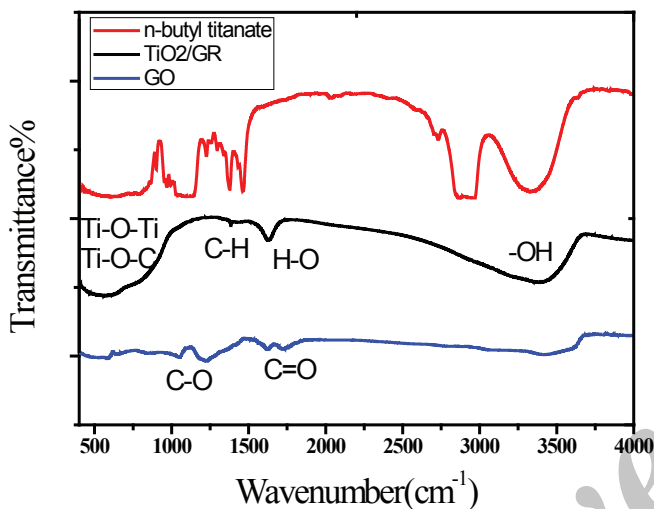
#### ۲. مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

پودر خالص گرافیت با جرم مولی  $12/01 \text{ g/mol}$  از شرکت مرک آلمان، اتانول خالص با جرم مولی  $46/07 \text{ g/mol}$  از شرکت مرک آلمان، n-بوتیل-اورتوتیتانات با جرم مولی  $340/32 \text{ g/mol}$  از شرکت مرک آلمان، حمام فراصوت (مدل VGT-1740-OTD، فرکانس  $40 \text{ kHz}$ ، توان  $120 \text{ W}$ )، دستگاه هم‌زن مغناطیسی، دستگاه سانتریفیوژ برای جداسازی ذرات از محیط آبی، دستگاه میکروویو خانگی، دستگاه پراش پرتو ایکس مدل D-8 Advance Bruker، دستگاه طیف‌سنجی UV-Vis مدل AvaSpec-ULS3648TEC، دستگاه طیف‌سنج FTIR مدل NICOLET iS10 در بازه  $400 \text{ cm}^{-1}$  تا  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

#### ۳. روش آزمایش

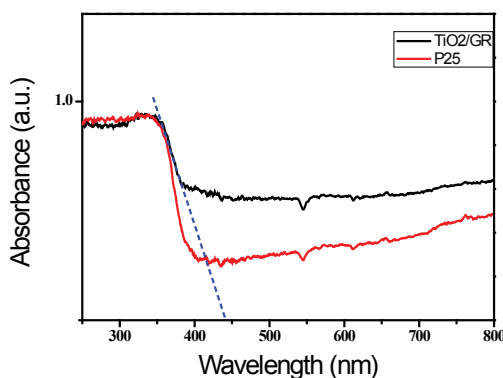
ابتدا اکسید گرافیت (GO)، با روش هارمز بهبود یافته [۶-۷]، تهیه شد. سپس هیبرید  $TiO_2$ /گرافن، در روشی ابداعی که ایده‌ی اولیه‌ی آن برای سنتز نانوترکیب از کار ژانگ و همکاران [۸] گرفته شد، از n-بوتیل-اورتوتیتانات تهیه شد؛ به این ترتیب که ابتدا GO در مخلوطی از آب/اتانول با نسبت ۲:۱ پراکنده شد و سپس برای شکسته شدن پیوندهای وان دروالس بین لایه‌های اکسیدگرافیت، در حمام فراصوت قرار گرفت و محلول همگن و زرد اکسیدگرافن بدست آمد که بعد از آن جهت جدا کردن لایه‌های اکسیدگرافیت ورقه نشده، سانتریفیوژ شد. سپس n-بوتیل-اورتوتیتانات به عنوان ماده‌ی اولیه‌ی دی‌اکسیدتیتانیوم، به محلول اکسیدگرافن اضافه شد و به مدت ۲ ساعت روی هم‌زن

همچنین در طیف n-بوتیل اورتوتیتانات قله‌های مشخصه‌ی CH<sub>3</sub> و CH<sub>2</sub> در حوالی ۲۸۵۰-۳۰۰۰ cm<sup>-1</sup> قابل مشاهده هستند [۱۵]. در مقایسه‌ی نمودار مربوط به هیبرید، با نمودار اکسید گرافن و n-بوتیل اورتوتیتانات، همان‌طور که دیده می‌شود، شدت پیوندهای C-O نسبت به اکسید گرافن، کاهش یافته و شدت پیوندهای Ti-O-C و Ti-O افزایش یافته‌اند و بسیاری از پیوندهای n-بوتیل اورتوتیتانات که به‌عنوان ماده‌ی اولیه استفاده شده، در هیبرید تولید شده ناپدید شده‌اند. این نتایج در مجموع تأییدکننده‌ی تشکیل هیبرید TiO<sub>2</sub>/گرافن می‌باشند.

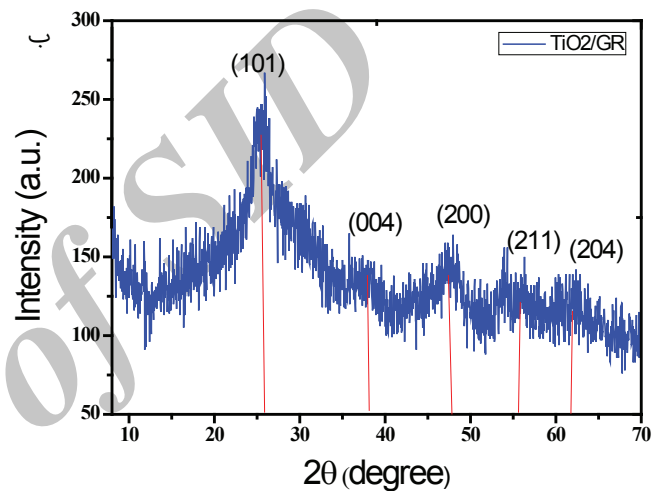
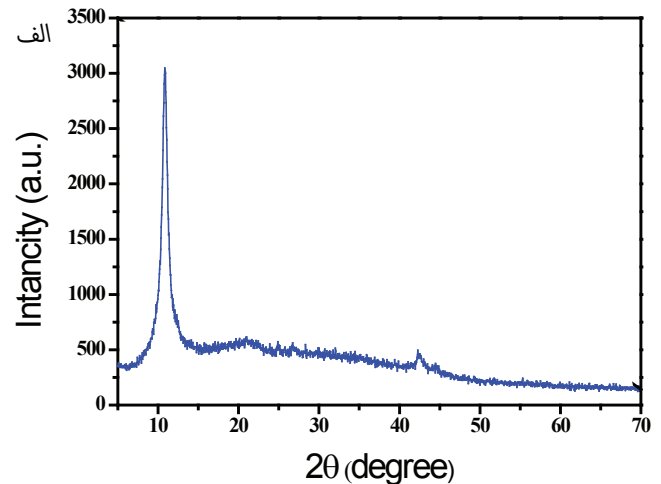


شکل ۲ مقایسه طیف FTIR هیبرید تهیه شده با اکسید گرافیت و n-بوتیل اورتوتیتانات

شکل ۳، طیف انعکاسی نمونه را نشان می‌دهد که طبق شکل، طول موج جذب ۴۵۰ nm می‌باشد که نسبت به P25 (TiO<sub>2</sub> تجاری) با طول موج تقریباً ۴۰۰ nm، افزایش داشته است [۱۶] و لبه‌ی جذب با افزودن گرافن افزایش یافته که نشان دهنده‌ی این است که گاف نواری TiO<sub>2</sub> خالص با افزودن گرافن، باریک‌تر شد؛ که این باریکی به دلیل پیوند شیمیایی بین TiO<sub>2</sub> و گرافن و تشکیل پیوند Ti-O-C می‌باشد [۱۱، ۱۶].



شکل ۳ مقایسه‌ی طیف انعکاسی UV-Vis هیبرید تهیه شده و P25 خالص (TiO<sub>2</sub> تجاری)



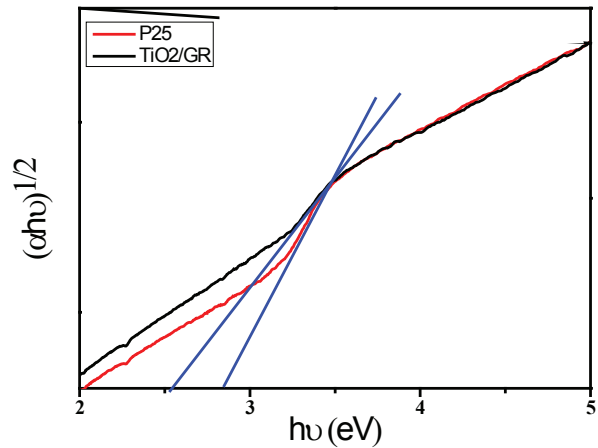
شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به اکسید گرافیت تهیه شده (الف)، مربوط به هیبرید سنتز شده (ب).

شکل ۲ طیف FTIR، مربوط به اکسید گرافیت و هیبرید تهیه شده را نشان می‌دهد. در طیف اکسید گرافیت، قله‌ی ۳۴۱۵ cm<sup>-1</sup> مربوط به گروه‌های هیدروکسیل مولکول‌های آب جذب شده، می‌باشد. قله‌های محدوده‌ی ۱۶۱۷-۱۷۲۵ cm<sup>-1</sup> معرف پیوند C=O (گروه‌های عاملی کربونیل/کربوکسیل) می‌باشند. قله‌های ۱۲۲۷-۱۰۶۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به پیوندهای C-O می‌باشند [۹-۱۰]. در نمودار FTIR مربوط به هیبرید، قله‌های ارتعاشی مشخصه‌ی مربوط به نمونه‌ی تهیه شده قابل مشاهده است، که در آن قله‌های جذب زیر ۱۰۰۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به پیوندهای Ti-O-C و Ti-O است [۱۱]. در واقع قله‌های جذبی در محدوده زیر ۱۰۰۰ cm<sup>-1</sup> معرف ترکیب مؤثر هر دو پیوند Ti-O-C و Ti-O است و نشان دهنده این است که پیوند مطلوب بین اکسید گرافن و TiO<sub>2</sub> شکل گرفته است [۱۲-۱۳]. قله‌ی ۱۳۸۴ cm<sup>-1</sup> مربوط به پیوندهای C-H مربوط به گرافن است و قله‌ی ۱۶۲۹ cm<sup>-1</sup> مربوط به لرزش پیوندهای H-O در TiO<sub>2</sub> است [۱۴].

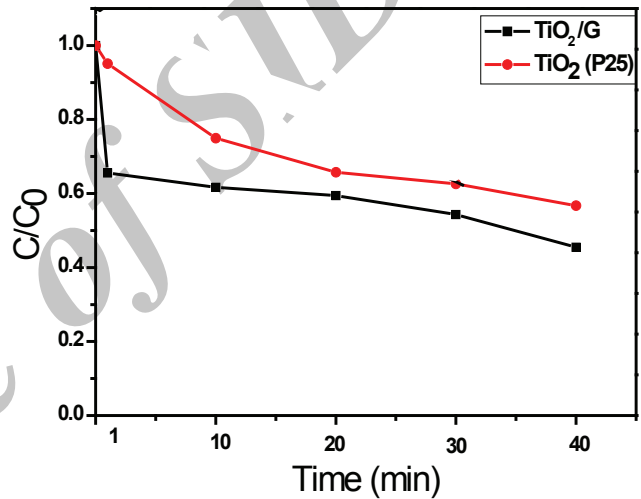
خالص دارد و تجزیه‌ی متیلن بلو با افزودن گرافن افزایش یافت. کاهش غلظت متیلن بلو در محلول آبی نانوترکیب، به علت جذب توسط گرافن و تجزیه‌ی فوتوکاتالیستی توسط  $TiO_2$  می‌باشد [۸].

### ۵. نتیجه‌گیری

در این مقاله، ابتدا اکسید گرافن به روش هامرز بهبود یافت. تهیه گردید، و سپس هیبرید  $TiO_2$ /گرافن به روش مایکروویو تولید شد. مطالعه طیف XRD نشان می‌دهد که نانوذرات با فاز آناتاس و با اندازه میانگین ۲/۴۷ nm تشکیل شده‌اند. مطالعه‌ی طیف FTIR، نشان دهنده‌ی تشکیل پیوندهای Ti-O-C در هیبرید تهیه شده می‌باشد. افزایش طول موج و کاهش گاف انرژی در طیف UV-Vis نیز نشان دهنده‌ی تشکیل پیوند و بهبود خاصیت نوری دی‌اکسیدتیتانیوم می‌باشد. فعالیت فوتوکاتالیستی  $TiO_2$ /گرافن با استفاده از تجزیه‌ی متیلن بلو تحت تابش فرابنفش نشان داد که ترکیب  $TiO_2$ /گرافن، اثر تخریبی مؤثرتری نسبت به  $TiO_2$  خالص دارد و روند تجزیه‌ی متیلن بلو با افزودن گرافن، افزایش یافت.



شکل ۴ مقایسه‌ی انرژی گاف هیبرید تهیه شده و P25. خالص  $TiO_2$  تجاری.



شکل ۵ مقایسه عملکرد فوتوکاتالیستی  $TiO_2$  تجاری (P25) با ترکیب  $TiO_2$ /گرافن با استفاده از متیلن بلو.

طبق شکل ۴، گاف انرژی از تابع Kubelka-Munk اصلاح شده (رابطه ۳) که متناظر با رابطه تائوک می‌باشد، به دست آمد [۱۷]. مقدار  $E_g$  بدست آمده از نمودار  $E_g = 2.5 eV$  است که نسبت به انرژی گاف P25 خالص با مقدار تقریباً  $3 eV$ ، کاهش یافته است.

$$E_g = [F(R) h\nu]^{1/2} = (\alpha h\nu)^{1/2} \quad (3)$$

در شکل ۵، فعالیت فوتوکاتالیستی  $TiO_2$ /گرافن با استفاده از تجزیه‌ی متیلن بلو تحت تابش فرابنفش در  $365 nm$  بدست آمد. اثر گرافن موجود در نانوترکیب، روی تجزیه متیلن بلو، برای زمان تابش ۴۰ دقیقه بدست آورده شد. غلظت ترکیب مورد استفاده  $g/l$  ۰/۵ و غلظت متیلن بلو  $M \times 10^{-5}$  ۲ بود. طبق نتایج، نشان داده شد که ترکیب  $TiO_2$ /گرافن، اثر تخریبی مؤثرتری نسبت به  $TiO_2$

## مراجع

- [1] A. Adán-Más and D. Wei, "Photoelectrochemical properties of graphene and its derivatives," *Nanomaterials*, vol. 3, no. 3, pp. 325–356, 2013.
- [2] T. N. Lambert, C. A. Chavez, B. Hernandez-Sanchez, P. Lu, N. S. Bell, A. Ambrosini, T. Friedman, T. J. Boyle, D. R. Wheeler, and D. L. Huber, "Synthesis and characterization of titania-graphene nanocomposites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 46, pp. 19812–19823, 2009.
- [3] J. Qiu, P. Zhang, M. Ling, S. Li, P. Liu, H. Zhao, and S. Zhang, "Photocatalytic synthesis of TiO<sub>2</sub> and reduced graphene oxide nanocomposite for lithium ion battery," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 7, pp. 3636–3642, 2012.
- [4] Y. Liang, H. Wang, H. S. Casalongue, Z. Chen, and H. Dai, "TiO<sub>2</sub> nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials," *Nano Res.*, vol. 3, no. 10, pp. 701–705, 2010.
- [5] P. Muthirulan, C. Devi, and M. Sundaram, "Fabrication and characterization of efficient hybrid photocatalysts based on titania and graphene for acid orange seven dye degradation under UV irradiation," *Adv. Mater. Lett.*, vol. 5, pp. 163–171, 2014.
- [6] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitiskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour, "Improved synthesis of graphene oxide," *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, 2010.
- [7] W. S. Hummers Jr and R. E. Offeman, "Preparation of graphitic oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958.
- [8] V. H. Nguyen and J.-J. Shim, "Clean synthesis of reduced graphene-TiO<sub>2</sub> composites in ionic liquid," in *Nanotechnology (IEEE-NANO), 12th IEEE Conference on*, 2012, pp. 1–4.
- [9] Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, and G. Shi, "Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 18, pp. 5856–5857, 2008.
- [10] D. Li, M. B. Mueller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 2, pp. 101–105, 2008.
- [11] X. Liu, L. Pan, T. Lv, G. Zhu, T. Lu, Z. Sun, and C. Sun, "Microwave-assisted synthesis of TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide composites for the photocatalytic reduction of Cr (vi)," *RSC Adv.*, vol. 1, no. 7, pp. 1245–1249, 2011.
- [12] U. J. Kim, C. A. Furtado, X. Liu, G. Chen, and P. C. Eklund, "Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 44, pp. 15437–15445, 2005.
- [13] X. Pu, D. Zhang, Y. Gao, X. Shao, G. Ding, S. Li, and S. Zhao, "One-pot microwave-assisted combustion synthesis of graphene oxide-TiO<sub>2</sub> hybrids for photodegradation of methyl orange," *J. Alloys Compd.*, vol. 551, pp. 382–388, 2013.
- [14] J. Zhu, D. Yang, J. Geng, D. Chen, and Z. Jiang, "Synthesis and characterization of bamboo-like CdS/TiO<sub>2</sub> nanotubes composites with enhanced visible-light photocatalytic activity," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 10, no. 5, pp. 729–736, 2008.
- [15] A. V. Murugan, T. Muraliganth, and A. Manthiram, "Rapid, facile microwave-solvothermal synthesis of graphene nanosheets and their polyaniline nanocomposites for energy storage," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 21, pp. 5004–5006, 2009.
- [16] W. Fan, Q. Lai, Q. Zhang, and Y. Wang, "Nanocomposites of TiO<sub>2</sub> and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 21, pp. 10694–10701, 2011.
- [17] L.-L. Tan, W.-J. Ong, S.-P. Chai, and A. R. Mohamed, "Reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub> nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–9, 2013.

# Preparation, Characterization and Investigation of Optical Properties of Graphene/TiO<sub>2</sub>Hybrid

M. Darishi | J. Seyed-Yazdi\*

Department of Physics, Faculty of Science, Vali-e-Asr University of Rafsanjan, Rafsanjan, Iran.

## Abstract

Hybridization of graphene is a common method to create highly conductive composites with high adsorptive surfaces. In this study, we synthesized graphene/TiO<sub>2</sub> hybrid by simple and fast microwave method under reaction of graphene oxide and n-butyl-ortho-titanate in water/ethanol solvent. First, graphite oxide was prepared by modified Hummer's method. Then, we used n-butyl-ortho-titanate, water/ethanol mixture and graphene oxide to create titania nanoparticles on graphene oxide via hydrolysis. Microwave irradiation used to create graphene/TiO<sub>2</sub> hybrid by reducing graphene oxide into graphene. Presence of Ti-O-C bonds confirms creation of graphene/TiO<sub>2</sub> hybrid. The synthesized hybrid shows enhanced photocatalytic functionality by degradation of methylene blue under UV light illumination. Characterization has been done by XRD, UV-Vis and FTIR analysis.

## Keywords

Graphene, Titanium dioxide, Graphene/TiO<sub>2</sub>Hybrid, Photocatalyst.