Archive of SID

مقاله نامه هفتمین کنفرانس ملّی خلأ ایران
دانشگاه مازندران
۲۰و۲۱ آبان ۱۳۹۴

مطالعه ترکیب شیمیایی سطح نانوکامپوزیت TiO_2/Graphene با استفاده از تکنیک XPS

یوسف زاده ، سمیرا[۱] ؛مشفق، علیرضا[۲،۱]

[۱] دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شریف ، خیابان آزادی ، تهران

[۲]پژوهشکده علوم و فناوری نانو دانشگاه صنعتی شریف ، خیابان آزادی ، تهران

چکیده

نانوکامپوزیت TiO_2/Graphene با افزودن محلول اکسید گرافن (GO) به محلول TiO_2 و احیای فوتوکاتالیستی GO ساخته شد و با استفاده از تکنیک XPS ترکیب شیمیایی سطح آن بررسی شد. نتایج نشان داد گروه‌های عاملی نانوکامپوزیت TiO_2/Graphene با احیای فوتوکاتالیستی GO نسبت به GO کاهش یافته است. هم-چنین، وجود پیک پیوند Ti-C در طیف XPS در محدوده انرژی پیوندی (۱s) C و (۲p) Ti نشانگر تشکیل نانوکامپوزیت TiO_2/Graphene می‌باشد. براساس خواص نانوکامپوزیت TiO_2/Graphene می‌توان از آن در سلول‌های فوتوکاتالیستی استفاده کرد.

Investigation on surface chemical composition of TiO_2/Graphene nanocomposite by XPS technique

Yousefzadeh, Samira[1]; Moshfegh, Alireza[1,2]

[1]*Physics Department, Sharif University of Technology, Tehran*
[2]*Institute for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of Technology, Tehran*

Abstract

TiO_2/Graphene nanocomposite was synthesized by adding Graphene Oxide into TiO_2 solution and reducing GO via photocatalytic process and its surface chemical composition was investigated by XPS technique. The results show that functional groups of TiO_2/Graphene reduced by photocatalytic reduction of GO. Also, existence of Ti-C peak in XPS spectra of the C(1s) and Ti(2p) core level demonstrated the formation of TiO_2/Graphene nanocomposite. Based on the properties of the TiO_2/Graphene nanocomposite, it has the ability to use in photocatalyst cells.

PACS No.

مقدمه

کاهش سوخت های فسیلی و افزایش آلودگی محیط زیست حاصل از استفاده بی رویه از این منابع به همراه افزایش جمعیت جهان، جامعه بشری را به حذف تدریجی و جایگزینی سوخت های فسیلی با منابع تجدیدپذیر و تجزیه آلودگی‌های زیست محیطی سوق داده است. سلول¬های فوتوکاتالیستی از مهم¬ترین سیستم¬هایی هستند که به عنوان راه حل مناسب برای رفع مشکلات انرژی و مسائل زیست محیطی از طریق به کارگیری انرژی نامحدود خورشید برای تولید انرژی پاک و تمیز و تجزیه آلودگی‌های مضر در آب وهوا استفاده می‌کنند. برای ایجاد سلول-های فوق، انتخاب یک نیمه¬رسانای مناسب و تشکیل زوج الکترون – حفره در اثر تابش نور خورشید، امری بسیار ضروری است که نهایتا برهمکنش این حامل¬های بار با گونه¬های سطحی

www.SID.ir

Archive of SID

منجر به تولید انرژی یا تجزیه مواد آلوده کننده می شود. از میان مواد نیمه‌رسانا، رایج‌ترین فوتوکاتالیست برای تبدیل نور خورشید به حامل‌های بار، ترکیب TiO_2 بوده که دارای خواص الکتریکی و اپتیکی منحصر به فرد، قیمت کم، غیر سمی بودن و سهولت دسترسی آن است. با این وجود گاف انرژی زیاد TiO_2، کاربرد آن را در سلول‌های فوتوکاتالیستی به ناحیه UV طیف خورشید (٪ ۵-۳ از کل طیف تابشی خورشید) محدوده کرده است[۱].

برای افزایش بازده TiO_2 در سلول فوتوکاتالیستی در ناحیه UV، می توان آن را با گرافن به عنوان یک ماده کربنی با ساختار دوبعدی که دارای تحرک‌پذیری بالای الکترون، مساحت ویژه سطح زیاد و رسانش دمایی بالا [۲] است، ترکیب کرد. بنابراین با به کارگیری گرافن در ترکیب با TiO_2 و تشکیل نانوکامپوزیت TiO_2/Graphene می توان انتقال بار را تسهیل نمود و بر اثر این هم افزایی انتظار می‌رود که بازده فوتوکاتالیستی افزایش یابد. در این مقاله، لایه نازک نانوکامپوزیت TiO_2/Graphene را به روش شیمیایی و با احیای فوتوکاتالیستی GO ساخته و با استفاده از تکنیک XPS به بررسی ترکیب شیمیایی سطح خواهیم پرداخت.

روش ساخت

در ابتدا برای ساخت نانو ذرات TiO_2، ۱ گرم از تترااِیزوپروپیل اورتوتیتانات (TTIP) در ۲۰۰mL اتانول (٪۹۵) حل شده و سپس نانوذرات کلوئیدی TiO_2 حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در محیط گاز آرگون در معرض لامپ UV (ULTRA-MED FDA, 400 W, OSRAM) تحت تابش قرار گرفتند. پس از این مرحله، رنگ محلول به دلیل برانگیختگی نانوذرات TiO_2 بر اثر تابش UV و تجمع الکترون‌ها در آنها از شفاف به آبی تغییر می‌کند. از سویی دیگر، اکسید گرافن به روش هامرز ساخته شد . برای ساخت نانوکامپوزیت TiO_2/Graphene سوسپانسیون Graphene Oxide (GO) در اتانول (٪۵ جرمی نسبت به TiO_2) با محلول TiO_2 فوق مخلوط شد و در حضور گاز آرگون و تحت تابش UV (به مدت یک ساعت) اکسید گرافن با فرآیند فوتوکاتالیستی احیا شد [۳].

به منظور بررسی و تعیین ترکیب شیمیایی سطح نمونه ها از آنالیز XPS استفاده شد. در این آنالیز، بر اثر تابش فوتون‌های اشعه X بر سطح نمونه، فوتوالکترون از سطح نمونه ساطع شده و با انرژی خاص به سطح آشکارساز می‌رسند. طبق تحلیل انرژی فوتوالکترون‌های ساطع شده از سطح نمونه، می‌توان تحلیل نوع عناصر و ترکیبات مختلف در سطح نمونه را شناسایی و تعیین نمود. آنالیز XPS، امکان تعیین حالت‌های اکسیدی ونوع گونه‌هایی که بر سطح تشکیل شده است را فراهم می‌آورد. هم‌چنین، با آنالیز داده‌های XPS می‌توان به ساختار الکترونیکی اتم¬ها و مولکول‌ها دست یافت. طیف نهایی XPS برای هر نمونه شامل نموداری از تعداد فوتوالکترون‌های ساطع شده بر حسب انرژی جنبشی یا انرژی پیوندی الکترون‌هاست. برای انجام آنالیز مذکور، از آند آلومینیوم با انرژی اولیه فوتون¬های اشعه X (۱۴۸۶/۶ eV =AlKα) و محفظه از جنس فولاد زنگ نزن با خلا فوق بالا (UHV) استفاده شد. فشار پایه سیستم آنالیز کمتر از 10^{-9} Torr اندازه‌گیری شد که توسط پمپ‌های یونی و تصعیدی به دست آمد. پس از رسیدن فشار محفظه به حد مطلوب، طیف نمونه‌ها در دو بازه متفاوت کامل و در محدوده انرژی ۱۲۰۰ eV-۰ و سپس به صورت دقیق‌تر در بازه‌های کوچک برای هر عنصر بررسی شد. برای اندازه‌گیری مکان پیک‌ها از روش متداول یعنی مرجع قرار دادن پیک کربن(C(1s در انرژی پیوندی eV ۲۸۵/۰ استفاده گردید. همه پیک‌های XPS با استفاده از نرم افزار(version ۴) SDP و درصد گوسی-لورنتسی (۸۰-۲۰) تحلیل شدند.

بررسی ترکیب شیمیایی سطح به وسیله آنالیز XPS

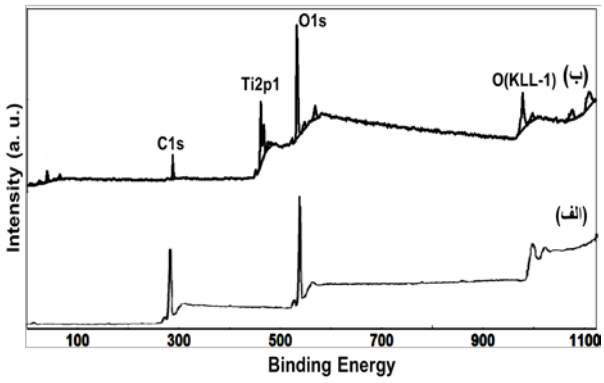
شکل ۱ طیف گسترده XPS برای نمونه GO و TiO_2/Graphene را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود فقط عناصر موجود در نمونه GO، کربن، اکسیژن و نیتروژن بوده در حالی که علاوه بر پیک‌های کربن، اکسیژن و نیتروژن، پیک

www.SID.ir

Archive of SID

(۲p) Ti در طیف گسترده XPS برای TiO_2/Graphene ظاهر می‌شود.

هم‌چنین، شکل ۲ طیف XPS پودر GO و TiO_2/Graphene را در بازه انرژی پیوندی (۱s) C نشان می‌دهد. همانگونه که از شکل پیداست، پیک (۱s) C برای GO به چهار پیک جداگانه تفکیک شده است. پیک‌های A، B، C و D در انرژی‌های پیوندی ۲۸۴/۵–۲۸۵/۰ eV، ۲۸۷/۰، ۲۸۹/۰ و ۲۸۶/۲ به ترتیب مربوط به پیوندهای (C-C، C=C و (C-H، C=O، O=C-OH و C-OH



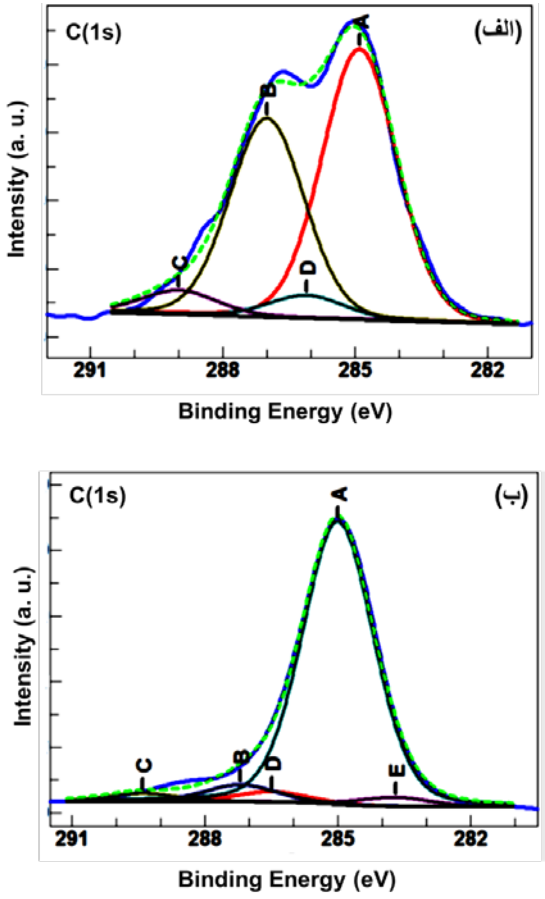
شکل ۱ : طیف گسترده XPS برای (الف) GO و (ب) TiO_2/Graphene

می‌باشند. بررسی پیک (۱s) C نمونه TiO_2/Graphene نشان می‌دهد که نسبت مساحت زیر سطح پیک‌های مربوط به گروه‌های اکسیژنی فوق به مساحت پیک‌های C-C و C=C کاهش یافته است. دلیل این کاهش، به دلیل احیای فوتوکاتالیستی GO می‌باشد [۴]. هم‌چنین با توجه شکل پیک E در انرژی پیوندی ۲۸۳/۶ eV مربوط به پیوند Ti-C می‌باشد که نشان دهنده تشکیل نانوکامپوزیت TiO_2/Graphene در طی فرآیند احیای فوتوکاتالیستی GO می‌باشد [۵]

برای بررسی دقیق‌تر چگونگی تشکیل نانو کامپوزیت TiO_2/Graphene به تحلیل XPS در محدوده انرژی پیوندی (۲p) Ti مورد تحقیق قرار گرفت. در شکل ۳، پیک‌های A و B در انرژی پیوندی ۴۵۹/۰ eV و ۴۶۴/۵ به ترتیب مربوط به حالات جفت شدگی اسپین–مدار ($2p_{3/2}$) Ti و ($2p_{1/2}$) Ti در سایت¬های Ti^{4+} می‌باشند. هم‌چنین، پیک‌های F و D در انرژی ۴۵۸/۰ eV و ۴۶۲/۰ به ترتیب مربوط به حالات جفت شدگی اسپین–مدار ($2p_{3/2}$) Ti و ($2p_{1/2}$) Ti در سایت‌های Ti^{3+} می‌باشد. پیک‌های E و C موجود در طیف (۱s) C نمونه TiO_2/Graphene مربوط به پیوند Ti-C است که نشان‌دهنده تشکیل نانوکامپوزیت TiO_2/Graphene می‌باشد [۶].

نتیجه گیری

در این تحقیق، نانوکامپوزیت TiO_2/Graphene به روش شیمیایی ساخته و با به کارگیری فرآیند فوتوکاتالیستی، احیای GO عملی گردید. تکنیک XPS و بررسی طیف آن در محدوده پیوندی

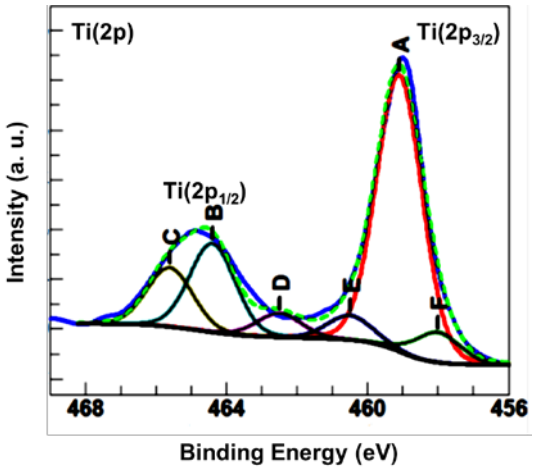


شکل۲ : طیف XPS در محدوده پیک (۱s) C برای پودر (الف) GO و (ب) TiO_2/Graphene

www.SID.ir

Archive of SID

[4] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner; "Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy"; *Carbon* **47** (2009) 145-152.
[5] Y. Huang, W. Ho, S. Lee, L. Zhang, G. Li, J.C. Jimmy; "Effect of carbon doping on the mesoporous structure of nanocrystalline titanium dioxide and its solar-light-driven photocatalytic degradation of NO_x"; *Langmuir* **24** (2008) 3510-3516.
[6] L.C. Chen, Y.C. Ho, W.S. Guo, C.M. Huang, T.C. Pan; "Enhanced visible light-induced photoelectrocatalytic degradation of phenol by carbonnanotube-doped TiO_2 electrodes"; *Electrochimica. Acta* **54** (2009) 3884-3891.



شکل۳ : طیف XPS در محدوده پیک (۲p) Ti برای پودر TiO_2/Graphene

(۱s) C برای TiO_2/Graphene نشان داد که تعداد پیوندهای گروه‌های عاملی نسبت به GO کاهش یافته است که نشان‌دهنده احیای فوتوکاتالیستی GO است. هم‌چنین، پیک Ti-C در طیف (۱s) C ظاهر شد که دلالت بر تشکیل نانوکامپوزیت TiO_2/Graphene است. این نتیجه به دست آمده با بررسی و تحلیل پیک (۲p) Ti و ظهور پیک Ti-C تایید گردید. براین اساس، با ساخت و تشکیل نانوکامپوزیت TiO_2/Graphene می‌توان از آن در کاربردهای فوتوکاتالیستی بهره گرفت.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه صنعتی شریف به خاطر حمایت مالی از این طرح سپاسگزاری می‌نمایند.

مرجع-ها

[1] J. Zhang, Y.P. Zhang, Y.K. Lei, C.X. Pan, "Photocatalytic and degradation mechanisms of anatase TiO_2: a HRTEM study"; *Catal. Sci. Technol.* **1** (2011) 273-278.

[2] S. Yousefzadeh, M. Faraji, Y.T. Nien, A.Z. Moshfegh; "CdS nanoparticle sensitized titanium dioxide decorated graphene forenhancing visible light induced photoanode"; *Applied Surface Science* **320** (2014) 772-779.
[3] G. Williams, B. Seger, P.V. Kamat; "TiO_2-Graphene nanocomposites UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide"; *ACS Nano* **2** (2008) 1487-1491..

www.SID.ir