

## بررسی تاثیر پارامتر ضخامت و افزودن دوپنت فلئور بر عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش‌های تیتانیا

پریا شیخ، فرهاد گلستانی فرد\*، سعید رستگاری

دانشکده‌ی مهندسی مواد (سرامیک)، دانشگاه علم و صنعت ایران

\* f.golestanifard@gmail.com

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۵ اسفند ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۳ اردیبهشت ۱۳۹۸

### کلید واژه:

تیتانیا، سل ژل، فوتوکاتالیستی، فلئور، تابش مرئی، فرابنفش

### چکیده:

در پژوهش حاضر، سل تیتانیای خالص و سل‌های حاوی مقادیر مختلف عنصر فلئور به عنوان دوپنت با استفاده از پیش ماده آمونیوم فلوراید ( $NH_4F$ ) به روش سل ژل تهیه و پس از تعیین ضخامت بهینه بر روی زیرلایه‌های شیشه (سودالایم) با روش غوطه‌وری اعمال شدند. نمونه‌های پوشش داده شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک و در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شدند. به منظور شناسایی ترکیب فازی پوشش‌ها از نمونه‌ها آنالیز اشعه ایکس و به منظور بررسی خواص نوری از آزمون DRS استفاده شد. همچنین جهت مطالعه ضخامت و ریزساختار پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی-گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. جهت بررسی خواص فوتوکاتالیستی پوشش‌ها، توانایی آن‌ها در تجزیه محلول متیلن بلو و رودامین B تحت تابش نور فرابنفش و مرئی اندازه‌گیری شد. نتایج آزمون‌ها نشان داد که پوشش‌های نانو ساختار تیتانیا به ضخامت حدود ۳۰۸ نانومتر بر روی زیرلایه شیشه تشکیل شدند. در نمونه دوپ شده با فلئور، انرژی نوار ممنوعه تیتانیا نسبت به تیتانیای خالص به صورت قابل ملاحظه‌ای کاهش نیافت اما تشکیل پوششی با یک ریزساختار بسیار یکنواخت و با اندازه ذرات ریزتر موجب بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی این نمونه‌ها تحت تابش نور فرابنفش شد به طوری که میزان تجزیه محلول متیلن بلو در نمونه دوپ شده با فلئور به میزان ۵۶٪ بیشتر از نمونه تیتانیای خالص بود.

### ۱- مقدمه

تیتانیا از جمله مواد خودتمیز شونده فوتوکاتالیست است که به منظور حذف آلاینده‌های آلی در محیط زیست مورد استفاده قرار گرفته و به علت خصوصیتی از قبیل عملکرد فوتوکاتالیستی مناسب، مقاومت در برابر خوردگی‌های

شیمیایی و زیست سازگاری بالا، در کاربردهای خودتمیز شوندگی اهمیت زیادی پیدا کرده است. از این رو تهیه پوشش‌های تیتانیا و اعمال آن‌ها بر روی زیرلایه‌های مختلف مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۱ و ۲]. پدیده خودتمیز شوندگی که در تیتانیا اتفاق می‌افتد، در نتیجه‌ی اثر همزمان دو پدیده فوتوکاتالیستی و فوق آبدوستی ایجاد شده



در اثر تابش نور فرابنفش حاصل می‌شود. در پدیده فوتوکاتالیستی، آلاینده‌های جذب شده بر روی سطح تیتانیا، با تابش نور فرابنفش، ایجاد جفت الکترون حفره و تولید رادیکال‌های فعال، تجزیه شده و در اثر وجود پدیده فوق آبدوستی سطح، با جریان آب شسته شده و از روی سطح پاک می‌شوند. این مسئله در کاهش هزینه‌های نگه داری سطوح با پوشش‌های خود تمیز شونده، تأثیر بسزایی دارد [۳ و ۴].

در میان روش‌های گوناگون برای تهیه پوشش‌های تیتانیا، روش سل ژل به علت توانایی کنترل میکروساختار پوشش‌ها، سرعت بالا، تنوع در پیش ماده‌های شیمیایی و ... مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. از این رو با تهیه پوشش‌های تیتانیای نانو کریستاله به روش سل ژل و اعمال آن‌ها بر روی زیرلایه شیشه می‌توان سطوح شیشه ای با خاصیت خودتمیز شوندگی تهیه کرد که برای کاربرد در شیشه پنجره‌ها، آینه‌های ماشین یا ... مناسب باشند [۵ و ۶]. پوشش‌های تیتانیای خالص تحت تابش نور فرابنفش، فعالیت فوتوکاتالیستی و فوق آب دوستی خوبی را از خود نشان می‌دهند اما در رابطه با استفاده کامل از طیف نوری خورشید برای کاربرد در شیشه‌های خودتمیز شونده، با مشکل مواجه هستند. از این رو لازم است با گسترش آستانه جذب تیتانیا از منطقه فرابنفش به منطقه مرئی و کاهش سرعت ترکیب مجدد جفت الکترون - حفره، کارایی فوتوکاتالیستی تیتانیا را بهبود بخشید. به منظور دستیابی به این هدف، روش‌های مختلفی استفاده شده است که در میان آن‌ها، دوپ کردن تیتانیا با عناصر فلزی و نافلزی به عنوان بهترین و کارآمدترین روش برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی

تیتانیا تحت نور مرئی می‌باشد [۷ و ۸]. براساس مطالعات انجام گرفته در سال‌های اخیر، مشاهده شده است که در میان عناصر غیر فلزی که به عنوان دوپنت استفاده می‌شوند، دو عنصر نیتروژن و فلئور از جمله دوپنت‌هایی هستند که در اکثر موارد، عملکرد فوتوکاتالیستی تیتانیا تحت تابش نور مرئی و فرابنفش را به صورت قابل توجهی بهبود می‌بخشند. در ادامه به تعدادی از مطالعات انجام گرفته در این زمینه می‌پردازیم.

برای نخستین بار، نانوذرات تیتانیای دوپ شده با فلئور با فاز آناتاز و بروکیت، توسط یه و همکارانش گزارش شد. این نانو ذرات از طریق هیدرولیز تیتانیوم تترا ایزو پروپوکسید در یک محلول آمونیوم فلئورید ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) - آب سنتز شد. بررسی‌های انجام گرفته حاکی از آن بود که دوپ تیتانیا با  $\text{NH}_4\text{F}$ ، فاز فعال آناتاز (از نظر عملکرد فوتوکاتالیستی) را تا دماهای کلسیناسیون بالا تثبیت می‌کند و میزان بلورینگی بالایی را برای افزایش تولید حامل‌های بار ایجاد شده بر اثر نور، تضمین می‌کند [۹ و ۱۰]. از جمله پژوهش‌های دیگری که در رابطه با دوپ فلئور انجام گرفت، سنتز نانوذرات تیتانیا دوپ شده با F از طریق روش الکلیز  $\text{TiCl}_4$  بود. هدف از این پژوهش، افزایش دمای پایداری فاز آناتاز به منظور استفاده از آن در کاربردهای دما بالا بود. زیرا آناتاز خالص، یک فاز شبه پایدار است و تمایل دارد تحت حرارت بیش از ۵۰۰ درجه سانتیگراد به ساختار روتایل تبدیل شود. تا کنون تلاش‌های تحقیقاتی بسیاری به منظور افزایش دمای پایداری ساختار آناتاز انجام گرفته است. در میان روش‌های به کار گرفته شده به منظور دستیابی به این هدف، به نظر رسید که دوپ تیتانیا با دوپنت غیر فلزی



فلوئور، بهترین بازده را داشت چرا که به طور مثال، دوپ تیتانیا با عناصر فلزی، معمولاً در دماهای بالا، اکسیدهای فلزی را به تیتانیا معرفی می‌کند. بسیاری از دوپنت‌های غیر فلزی نیز برای دستیابی به این هدف (افزایش دمای پایداری ساختار آنا تا تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد) مناسب نبودند. در حالی که محصول آماده شده در این پژوهش، منجر به پایداری فاز آنا تا تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد شد [۱۱].

هدف در این پژوهش، بررسی تاثیر تغییر ضخامت پوشش تیتانیا اعمال شده روی زیرلایه شیشه بر عملکرد فوتوکاتالیستی آن تحت تابش نور مرئی و نور فرابنفش و همچنین بررسی تاثیر افزودن دوپنت فلوئور به عنوان یک دوپنت غیرفلزی بر عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش‌های تیتانیا تحت هر دو تابش مذکور می‌باشد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- آماده سازی زیرلایه

در پژوهش حاضر، قطعات مستطیل شکل شیشه سودالایم (لام) با ابعاد  $1 \times 20 \times 40$  میلی متر به عنوان زیر لایه مورد استفاده قرار گرفت. شیشه‌ها با ابعاد ذکر شده با آب و الکل شستشو و به منظور چربی زدایی از سطح، با استون آلتراسونیک شدند. پس از آن دوباره با آب و الکل شسته شده و پس از خشک شدن آماده پوشش دهی گشتند.

### ۲-۲- مراحل آماده سازی سل تیتانیا خالص

در آماده سازی سل تیتانیا خالص، تترا بوتیل اوروتوتیتانات (TBT) به عنوان پیش ماده تیتانیا مورد استفاده قرار گرفت، به این صورت که ابتدا اتیل استو استات به مقدار ۱ میلی‌لیتر

### ۲-۳- مراحل آماده سازی سل تیتانیا حاوی دوپنت فلوئور

برای تهیه سل تیتانیا با دوپنت فلوئور، از آمونیوم فلوراید ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) به عنوان پیش ماده فلوئور استفاده شد. به این ترتیب که آمونیوم فلوراید با مقدار  $0.026$  گرم یعنی نسبت مولی  $\text{F/Ti}: 0.06$  به مخلوط آب دی یونیزه و اتانول خالص (با مقادیر مورد استفاده در تهیه سل غلیظ تیتانیا خالص) اضافه و پس از انحلال کامل، به صورت قطره قطره به ظرف حاوی TBT و اتیل استو استات اضافه شدند. در پایان به منظور پایداری سازی سل‌های تهیه شده، هیدروکلریک اسید به اندازه‌ای اضافه شد که pH سل‌ها به  $4/5$  برسد.

به منظور تهیه سل غلیظ تیتانیا حاوی دوپنت فلوئور به صورت همزمان نیز  $0.026$  گرم فلوئور به مخلوط آب دی یونیزه و اتانول خالص اضافه و پس از انحلال کامل، بقیه



مراحل تهیه سل مطابق با آنچه در بالا آورده شد انجام گرفت. به این ترتیب، سل های شفاف زرد رنگ تیتانیا حاوی دوپنت فلئور تهیه شد. سل های تهیه شده، درون یک شیشه تیره نگهداری و پس از ۲۴ ساعت پیرسازی در دمای اتاق، برای اعمال بر روی زیرلایه شیشه آماده گشتند.

## ۲-۴- اعمال پوشش با به کارگیری روش غوطه‌وری

پوشش دهی زیرلایه‌های شیشه با سل های تهیه شده، با استفاده از روش غوطه‌وری<sup>۱</sup> انجام گرفت. مراحل اعمال پوشش به این ترتیب بود که قطعات شیشه با ابعاد ذکر شده، در گیره دستگاه پوشش دهی نصب و با دو سرعت متفاوت ۱/۳۲ mm/s و ۱ mm/s درون دو ظرف حاوی سل غلیظ و سل رقیق فرو برده شدند و پس از باقی ماندن در سل به مدت ۱ دقیقه، با همان سرعت های ذکر شده بیرون کشیده شدند. به این ترتیب، نمونه های پوشش داده شده با سرعت مینیمم (۱ mm/s) همراه با سل رقیق، S1، سرعت مینیمم همراه با سل غلیظ، S2، سرعت ماکزیمم (۱/۳۲ mm/s) همراه با سل غلیظ، S3 و نمونه ۲ بار پوشش داده شده با ۲ مرحله کلسیناسیون، S4 نامگذاری شدند. لازم به ذکر است پوشش دهی نمونه ها با سل تیتانیا خالص در هر دو سرعت دستگاه انجام گرفت در حالی که اعمال پوشش با استفاده از سل حاوی دوپنت تنها در سرعت ماکزیمم انجام شد. نمونه ها پس از پوشش دهی، به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک و پس از آن به مدت ۱/۳۰ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شدند.

<sup>1</sup> Dip coating

در این پروژه به منظور بررسی تاثیر ضخامت بر روی خواص مورد بررسی، افزایش دفعات پوشش دهی نیز مورد آزمایش قرار گرفت. به این صورت که پوشش دهی زیرلایه شیشه با استفاده از سل تیتانیا خالص، ۲ مرتبه، یک بار با ۲ مرحله خشک کردن و ۱ مرحله کلسیناسیون و بار دیگر با ۲ مرحله خشک کردن و ۲ مرحله کلسیناسیون با سیکل مشخص شده در بالا انجام شد.

## ۲-۵- بررسی و شناسایی پوشش ها

### ۲-۵-۱- آزمون فازی با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس

آزمون فازی نمونه ها با استفاده از دستگاه XRD با مدل Philips انجام شد. نمونه ها به دو صورت پودری و لایه نازک تهیه شدند. آزمون فازی و محاسبه اندازه بلورکها توسط بررسی نتایج آزمون XRD بر روی نمونه های پودری انجام گرفت.

اندازه بلورکها با استفاده از رابطه شرر که در زیر آمده است محاسبه شد:

$$t = 0.9\lambda / B \cos \theta_B \quad (1)$$

در این رابطه،  $t$  اندازه ذره،  $B$  عرض پیک در نصف شدت بیشینه،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس و  $\theta_B$  زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش است.

### ۲-۵-۲- دستگاه اندازه گیری میزان بازتاب پخششی (DRS)

بررسی خواص نوری پوشش های تیتانیای اعمال شده بر روی زیرلایه شیشه توسط آزمون DRS انجام گرفت. این آزمون بر اساس تاباندن نور به سطح یک ماده و اندازه گیری



با توجه به اینکه  $F(R_p)$  با  $\alpha$  متناسب است، در نتیجه می‌توان با جاگذاری  $F(R_p)$  در رابطه (۳)،  $(F(R_p)hv)^{1/2}$  را برحسب  $hv$  رسم کرد و از این طریق با رسم خط مماس بر نقطه عطف منحنی، انرژی نوار ممنوعه تیتانیا را به دست آورد.

### ۲-۵-۳- بررسی ریزساختار پوشش‌ها

برای مشاهده مورفولوژی، ریزساختار و دانه بندی پوشش‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA\ TESCAN-LMU و میکروسکوپ الکترونی روبشی-گسیل میدانی<sup>۳</sup> مدل MIRA3TESCAN-XMU استفاده شد.

### ۲-۵-۴- آزمون فوتوکاتالیستی تحت تابش

#### نور فرابنفش

به منظور انجام این آزمون، درون یک محفظه چوبی با پوشش ورقه آلومینیومی (برای جلوگیری از جذب نور در بدنه‌ها)، ۴ لامپ مهتابی<sup>۴</sup> UV به عنوان منبع تابش فرابنفش استفاده شد. منابع نوری در فاصله مشخصی از سطح نمونه مورد بررسی (۱۰ سانتی‌متر) قرار داده شدند. نمونه مورد بررسی نیز توسط یک گیره تعبیه شده در بالای جعبه، درون ماده رنگی و روبه روی منابع تابش، بر روی یک همزن قرار گرفت.

در این آزمون، ۵۵ میلی لیتر محلول متیلن بلو با غلظت ۳ppm تهیه شد و درون محفظه فوتوکاتالیستی تعبیه شده بر روی یک همزن قرار گرفت. هر یک از نمونه‌ها ابتدا به مدت ۳۰ دقیقه در مقابل لامپ‌های UV قرار گرفت تا از نظر

میزان بازتاب پخشی و مقایسه با یک نمونه استاندارد (معمولاً از جنس  $BaSO_4$ ) عمل می‌کند. عموماً منابع نوری قابل استفاده در این دستگاه، یک لامپ هالوژن تنگستن، برای نور مرئی و یک لامپ دوتریم برای نورفرابنفش می‌باشد. با استفاده از این آزمایش، تاثیر حضور عناصر دوپنت بر میزان جابه جایی لبه جذب تیتانیا مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این پروژه برای انجام آزمون DRS از دستگاه SHIMADZO-UV-2550 ساخت شرکت شیمادزو (اروپا) استفاده شد.

محاسبه نوار انرژی ممنوعه تیتانیا با استفاده از نمودارهای به دست آمده از آزمون DRS، با به کارگیری رابطه کوبلکا-مانک<sup>۱</sup> انجام گرفت که در ذیل آمده است:

$$\frac{k}{S} = F(R) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (2)$$

در این رابطه،  $R_p$  بازتاب نمونه مورد آزمایش نسبت به بازتاب نمونه استاندارد ( $BaSO_4$ )،  $K$  ضریب جذب مولی و  $S$  ضریب بازتاب پخشی است.

از طرفی برای یک جامد بلورین با نوار ممنوعه غیرمستقیم (مانند تیتانیا با ساختار آاناتاز)، رابطه ضریب جذب ( $\alpha$ ) با فرکانس نور ( $\nu$ ) به صورت زیر است:

$$\alpha \cdot hv = A(hv - E_g)^2 \quad (3)$$

A در این رابطه عددی ثابت است. بر اساس رابطه (۳) اگر  $(\alpha hv)^{1/2}$  برحسب  $hv$  رسم شود (نمودار تاج<sup>۲</sup>) و در نقطه عطف منحنی، خطی بر آن مماس شود، نقطه تقاطع این خط با محور  $hv$  یا  $E_g$  نوار ممنوعه را نشان خواهد داد.

<sup>3</sup> Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

<sup>4</sup> Fluorescent

<sup>1</sup> Kubelka-munk method

<sup>2</sup> Tauc plot



قرار گرفت و سپس وارد محلول شد. از محلول رودامین، قبل و بعد از ورود نمونه، در بازه‌های زمانی یکسانی نمونه‌برداری شد. نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-VIS مورد ارزیابی قرار گرفتند، نمودار جذب بر حسب طول موج آن‌ها رسم شد و با محاسبه میزان  $c$  (غلظت رودامین  $B$  پس از زمان  $t$ ) به  $c_0$  (غلظت رودامین  $B$  بدون کاتالیست) درصد تخریب رودامین  $B$  بر حسب زمان گزارش شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تعیین ضخامت بهینه پوشش‌های تیتانیا

در این قسمت برای تعیین ضخامت بهینه پوشش‌های تیتانیای اعمال شده بر روی زیرلایه شیشه به عنوان یکی از پارامترهای پوشش‌دهی، غلظت سل تیتانیا و سرعت اعمال آن بر روی زیرلایه شیشه با استفاده از روش پوشش‌دهی غوطه‌وری تغییر داده شد. به این ترتیب، نمونه‌های پوشش داده شده با سرعت مینی‌م ( $1\text{mm/s}$ ) همراه با سل رقیق،  $S1$ ، سرعت مینی‌م همراه با سل غلیظ،  $S2$ ، سرعت ماکزیم ( $1/32\text{mm/s}$ ) همراه با سل غلیظ،  $S3$  و نمونه ۲ بار پوشش داده شده با ۲ مرحله کلسیناسیون،  $S4$  نامگذاری شدند. افزایش غلظت سل و سرعت پوشش‌دهی منجر به افزایش ضخامت پوشش‌های اعمال شده گشت [۹]. از آنجا که در تحقیق حاضر هدف، بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی و دستیابی به میزان بهینه این خاصیت می‌باشد در نتیجه عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌های پوشش داده شده با ضخامت‌های مختلف بررسی شد.

عملکرد فوتوکاتالیستی (تهییج حامل‌های بار ایجاد شده بر اثر تابش نور) فعال شوند و پس از آن، درون محلول متیلن بلو و در مقابل لامپ‌ها قرار داده شد. قبل از وارد شدن نمونه به محلول و پس از آن، هر بار با فاصله‌های زمانی ۳۰ دقیقه، ۲ میلی لیتر از محلول به عنوان نمونه برداشته شد و پس از آزمون این نمونه‌ها توسط اسپکتروفوتومتری UV-VIS و رسم نمودار طول موج بر حسب جذب برای متیلن بلو، با محاسبه میزان  $c$  (غلظت متیلن بلو پس از زمان  $t$ ) به  $c_0$  (غلظت متیلن بلو بدون کاتالیست) میزان تخریب آلاینده بر حسب زمان گزارش شد.

#### ۲-۵-۵- آزمون فوتوکاتالیستی تحت تابش نور مرئی

آزمون تحت تابش نور مرئی، درون محفظه فوتوکاتالیستی تعبیه شده انجام شد. در این آزمون، منابع نوری مورد استفاده ۲ لامپ زنون ۱۰۰ وات بود که در فاصله ۱۰ سانتی‌متر از نمونه قرار داشتند. نمونه مورد بررسی نیز توسط یک گیره تعبیه شده در بالای جعبه، درون ماده رنگی و روبه روی منابع تابش، بر روی یک همزن قرار گرفت. در این آزمون، ۵۵ میلی لیتر محلول رودامین  $B$  با غلظت  $3\text{ppm}$  به عنوان آلاینده آلی مورد استفاده قرار گرفت. به منظور فیلتر کردن اشعه فرابنفش ساطع شده از لامپ‌های زنون، محلول ۲ مولار سدیم نیتريت تهیه شد و در یک بشر در اطراف محلول رودامین  $B$  قرار گرفت تا تنها امواج مرئی به نمونه رسیده و امواج با طول موج کمتر از  $400$  نانومتر فیلتر شوند. از یک فیلتر جامد طلقی فرابنفش نیز به منظور فیلتر کردن امواج فرابنفش تابش زنون استفاده شد. هریک از نمونه‌ها ابتدا به مدت ۳۰ دقیقه در مقابل لامپ‌های زنون

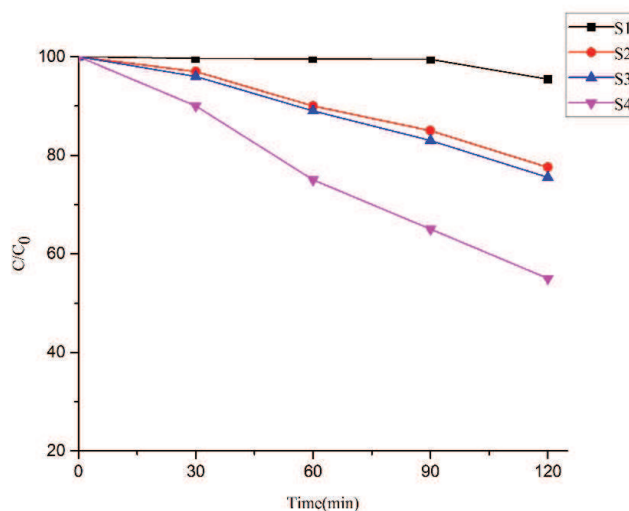


### ۳-۲- تاثیر ضخامت بر عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش‌های تیتانیا

برای بررسی تاثیر ضخامت پوشش بر خاصیت فوتوکاتالیستی تیتانیا، میزان تجزیه نوری متیلن بلو توسط نمونه‌های S1، S2، S3 و S4، پس از ۱۲۰ دقیقه تابش نور فرابنفش اندازه گیری و گزارش شد. نتایج آزمون فوتوکاتالیستی این نمونه‌ها در شکل ۱ آمده است.

نتایج آزمون فوتوکاتالیستی تحت تابش فرابنفش برای تیتانیای خالص حاکی از آن است که میزان تجزیه نوری متیلن بلو پس از ۱۲۰ دقیقه تابش فرابنفش، در نمونه‌های S1، S2، S3 و S4 به ترتیب، ۴/۵۵٪، ۲۲/۴۳٪، ۲۴/۴۸٪ و ۴۵٪ می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش ضخامت پوشش‌ها موجب بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش‌ها گردید. یکی از علل این

پدیده را می‌توان به این صورت بیان کرد که با افزایش ضخامت نمونه‌ها تا یک حد مشخص، مقدار تیتانیا موجود بر روی سطح و در نتیجه مقدار ماده فوتوکاتالیست افزایش می‌یابد بنابراین خاصیت فوتوکاتالیستی این پوشش‌ها افزایش می‌یابد [۱۲]. از این رو نمونه‌ی دارای بیشترین ضخامت یعنی S4 به عنوان نمونه‌ای با بالاترین عملکرد فوتوکاتالیستی شناسایی شد اما به علت دارا بودن ویژگی‌های ظاهری نامناسب از جمله کدر بودن مورد تایید قرار نگرفت و S3 یعنی نمونه پوشش داده شده (تک لایه) با سرعت (۱/۳۲ mm/s) و غلظت بیشینه (غلظت ۲ برابر) به عنوان نمونه بهینه فوتوکاتالیستی معرفی گردید. به این ترتیب پارامترهای پوشش دهی (غلظت سل و سرعت پوشش دهی) بهینه سازی شد و مبنای فعالیت‌های بعدی در پروژه حاضر قرار گرفت.

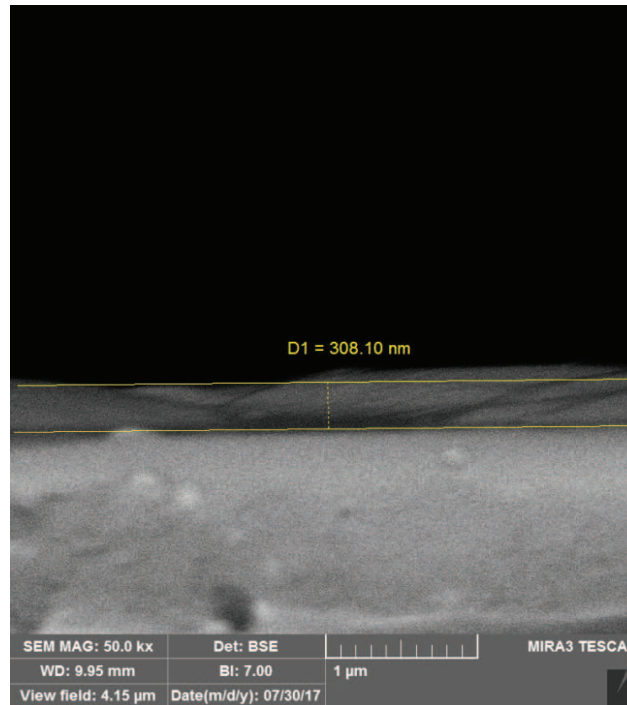
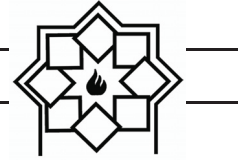


شکل ۱- مقایسه عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش‌های تیتانیای خالص با ضخامت‌های مختلف تحت تابش فرابنفش

### ۳-۳- بررسی ریزساختار پوشش تیتانیا با ضخامت بهینه

برای تعیین ضخامت نمونه پوشش داده شده با پارامترهای بهینه

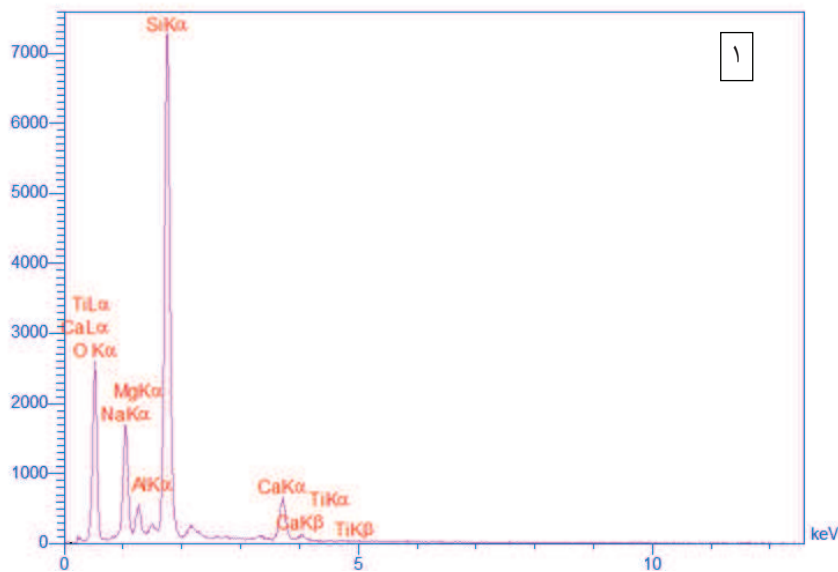
(S3) از سطح مقطع نمونه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی تصویر گرفته شد که در شکل ۲ آورده شده است.



شکل ۲- تصویر FESEM نمونه پوشش داده شده با تیتانیای خالص

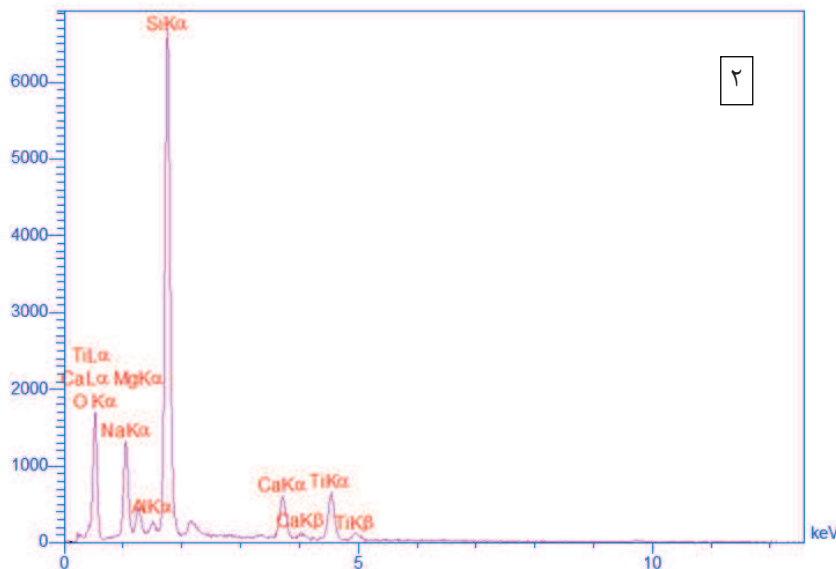
باشد، از قسمت‌های مشخص شده به عنوان زیرلایه و پوشش، هر کدام به صورت جداگانه آنالیز عنصری گرفته شد که نتایج آن در شکل‌های ۳ و ۴ آورده شده است.

ضخامت پوشش تیتانیای ایجاد شده بر روی زیرلایه شیشه حدوداً ۳۰۸ نانومتر تعیین گردید. به منظور حصول اطمینان از اینکه قسمت مشخص شده در تصویر لزوماً پوشش تیتانیا



شکل ۳- آنالیز EDS از سطح زیرلایه شیشه





شکل ۴- آنالیز EDS پوشش تیتانیای خالص اعمال شده روی زیرلایه

آناناز به عنوان فاز اصلی شناسایی شد. از مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس در شکل ۵ می‌توان نتیجه گرفت که مقدار فاز آناناز تشکیل شده با افزودن دوپنت فلئور افزایش یافت زیرا الگوی پراش تیتانیای دوپ شده با فلئور در مقایسه با تیتانیای خالص دارای پیک‌های آناناز باریک‌تر با شدت بیشتر می‌باشد که این موضوع در مقادیر یکسان پودر تیتانیا آنالیز شده تحت پراش پرتو ایکس حاکی از مقدار بیشتر فاز آناناز در تیتانیای دوپ شده با فلئور می‌باشد.

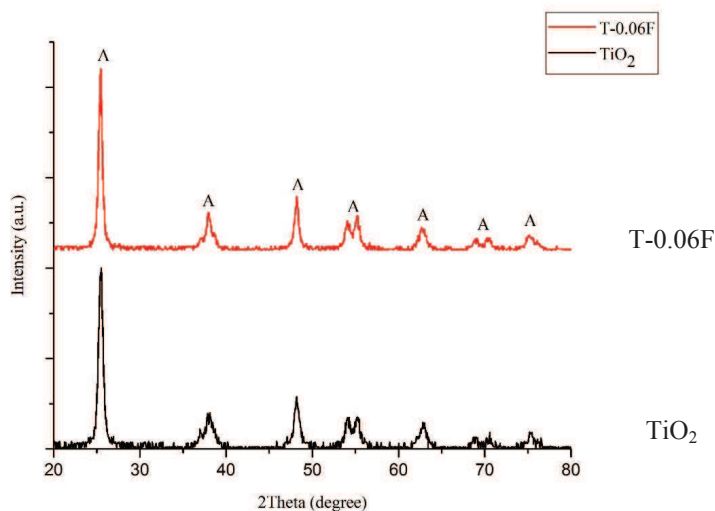
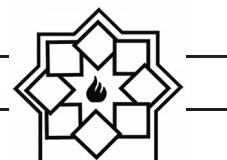
اندازه تقریبی بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر مشخص شد. به طوری که مقادیر محاسبه شده برای تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور (T-۰/۰۶F) به ترتیب ۲۰/۷ و ۱۴ نانومتر گزارش شد. روند گزارش شده حاکی از آن است که افزودن دوپنت فلئور از رشد ذرات جلوگیری کرده و منجر به کوچک شدن اندازه بلورک‌ها می‌گردد.

در نقطه ۱ عدم حضور پیک تیتانیوم را شاهد هستیم اما در نقطه ۲ که ظاهراً پوشش قرار دارد، پیک تیتانیوم ظاهر شده است که می‌توان نتیجه گرفت در این منطقه پوشش تیتانیا توانسته روی سطح شیشه قرار بگیرد.

### ۳-۴- بررسی اثر افزودن فلئور بر ترکیب فازی تیتانیا

بررسی فازی پودرهای تهیه شده با استفاده از آزمون XRD انجام گرفت. نمودارهای پراش اشعه ایکس پودرهای تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور (T-۰/۰۶F) (عدد درج شده در کنار N نسبت مولی F/Ti را نشان می‌دهد). کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد در شکل ۵ نشان داده شده است.

بررسی‌های فازی در پودر تیتانیای دوپ شده با فلئور حاکی از آن بود که در تمامی نمونه‌ها ساختار بلوری مشاهده و

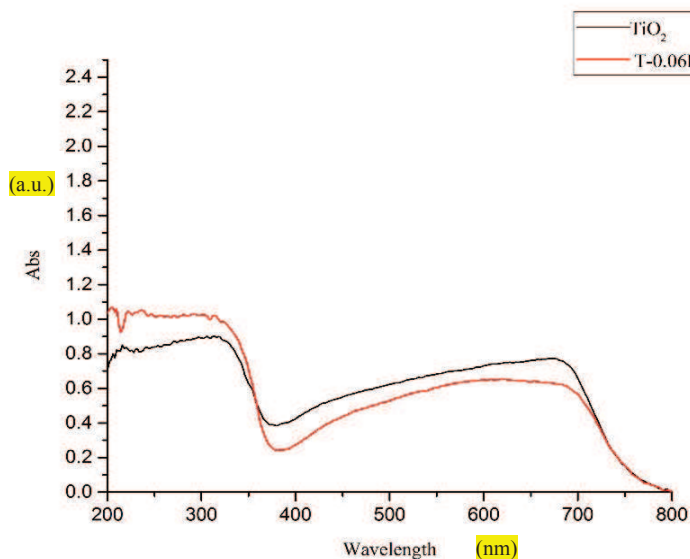


شکل ۵- الگوهای پراش ایکس پودرهای  $TiO_2$  و  $TiO_2$  دوپ شده توسط F

شده با فلئور (T-0.06F) توسط آزمون DRS مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج آزمون DRS برای نمونه تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور به صورت محورهای جذب برحسب طول موج در شکل ۶ آورده شده است.

### ۳-۵- بررسی اثر دوپنت فلئور بر لبه جذب و نوار ممنوعه تیتانیا

برای بررسی خواص نوری تیتانیای خالص و اثر دوپ کردن فلئور در ساختار آن، از آزمون DRS استفاده شد. برای این منظور پوشش‌های تیتانیای خالص و دوپ

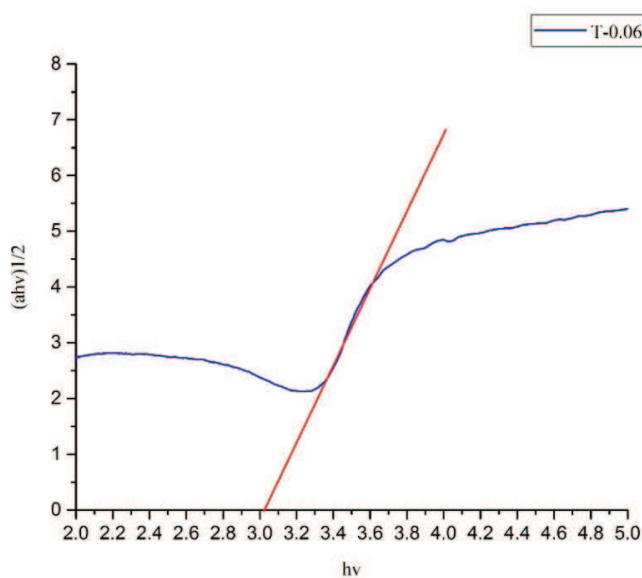
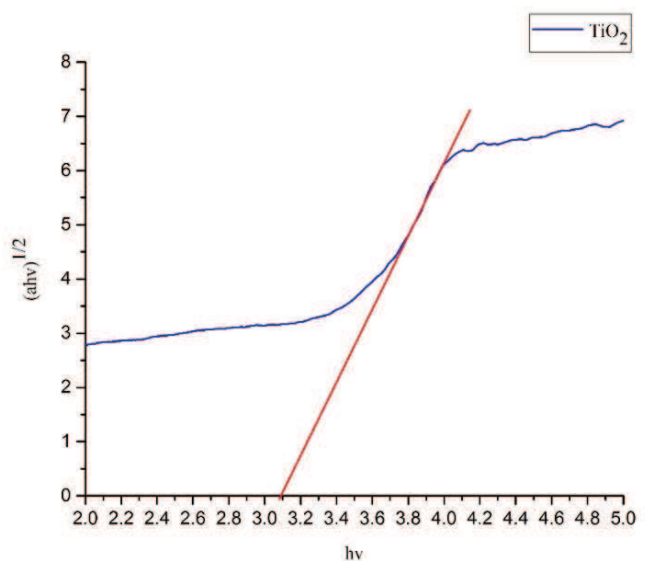


شکل ۶- طیف جذب تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور



محاسبه نوار ممنوعه تیتانیا، نمودارهای تاج هریک از نمونه‌ها با استفاده از روش کوبلکا-مانک از روی نمودارهای به دست آمده از آزمون DRS رسم شد. نمودار تاج برای نمونه تیتانیای خالص و دوپ شده با فلوتور در شکل ۷ آمده است.

با بررسی طیف جذب نمونه‌ها و مقایسه آن‌ها با یکدیگر مشاهده شد که با افزودن دوپنت فلوتور، لبه جذب تیتانیا به سمت محدوده مرئی جابه جا شد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزودن فلوتور به ساختار تیتانیا موجب باریک شدن نوار ممنوعه آن می‌گردد. به منظور بررسی دقیق‌تر و



شکل ۷- نمودار تاج نمونه تیتانیای خالص و دوپ شده با فلوتور



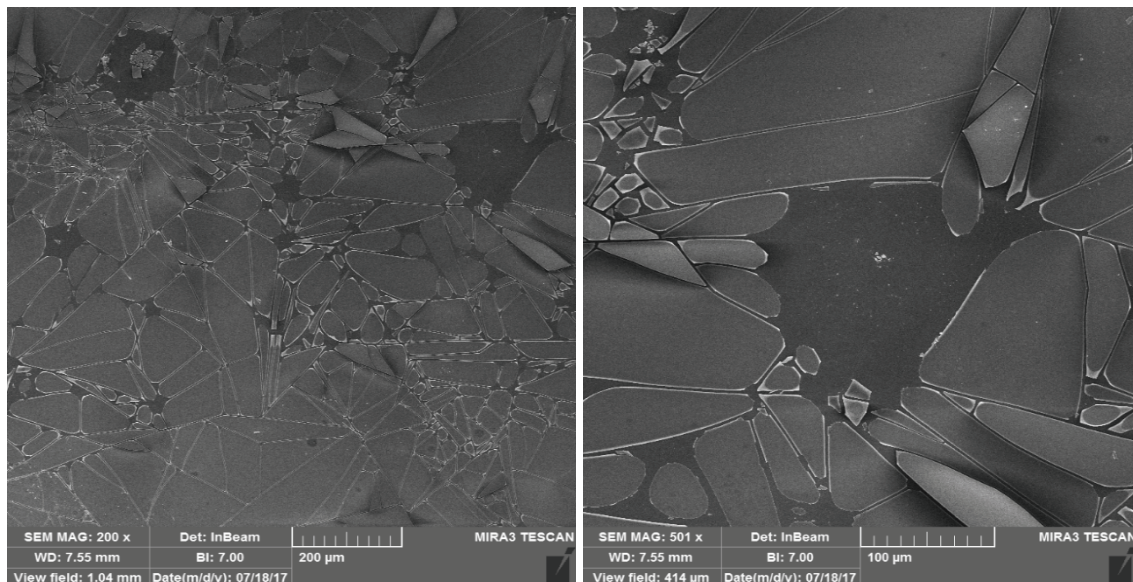
موجب ایجاد تعدادی سطوح انرژی مجزا در باند ممنوعه تیتانیا و در نتیجه افزایش میزان جذب در منطقه نور مرئی شود [۱۳].

### ۳-۶- تاثیر حضور فلئور بر مورفولوژی سطح پوشش های تیتانیا

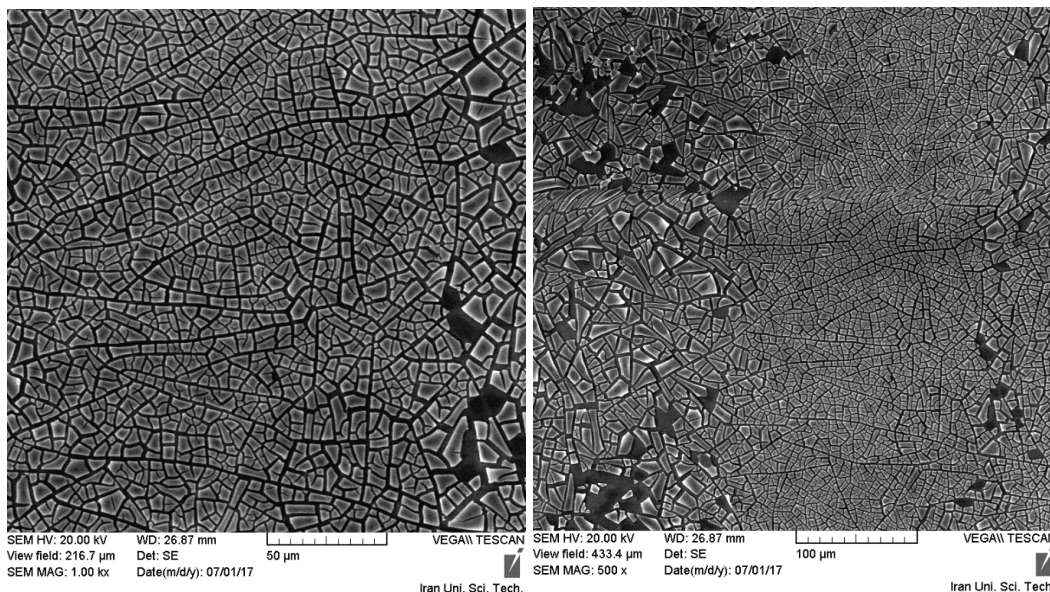
شکل های ۸ و ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش های  $TiO_2$  و  $T-0/0.6F$  را در بزرگنمایی های ۲۰۰ و ۵۰۰ برابر نشان می دهد.

همان طور که مشاهده می شود پوشش تیتانیا دوپ شده با فلئور دارای ریزساختار بسیار یکنواختی بوده و ابعاد جزایر پوشش و همچنین فاصله آن ها نسبت به یکدیگر، در مقایسه با تیتانیای خالص بسیار کمتر است. همچنین مناطقی از پوشش که دچار ریختگی شده اند به ندرت دیده می شود. ساختار یکنواخت و همگن پوشش در این نمونه ها تاثیر مناسبی بر عملکرد فوتوکاتالیستی تیتانیا خواهد داشت.

با توجه به شکل ۷ مشاهده می شود که خطوط مماس بر نقاط عطف نمودار تاج نمونه تیتانیای دوپ شده با فلئور ( $T-0/0.6F$ )، محور افقی را در نقطه ۳ الکترون ولت قطع کرده اند. همان طور که مشاهده می شود، اعداد به دست آمده از نمودارهای تاج که انرژی نوار ممنوعه تیتانیای خالص و دوپ شده را نشان می دهند، با نتایج به دست آمده از نمودارهای جذب همخوانی داشته و نشان می دهند افزودن فلئور به تیتانیا به مقدار بسیار اندکی منجر به کاهش پهنای نوار ممنوعه و افزایش جذب در منطقه مرئی می گردد. هنگام دوپ کردن فلئور در ساختار تیتانیا، برای جبران بار ناشی از جایگزینی یون های  $F^-$  با یون های  $O_2^-$  در شبکه تیتانیا،  $Ti_4^+$  به  $Ti_3^+$  تبدیل می شود. همچنین به علت جایگزینی گروه های  $OH$  سطحی، میزان تشکیل جاهای خالی اکسیژن (مراکز  $F$  و  $F^+$ ) نیز افزایش می یابد. در واقع دوپ کردن فلئور در ساختار تیتانیا می تواند به صورت غیرمستقیم (تشکیل یون های  $Ti_3^+$  و جاهای خالی اکسیژن)



شکل ۸- تصاویر SEM پوشش تیتانیای خالص در دو بزرگنمایی ۲۰۰ و ۵۰۰ برابر



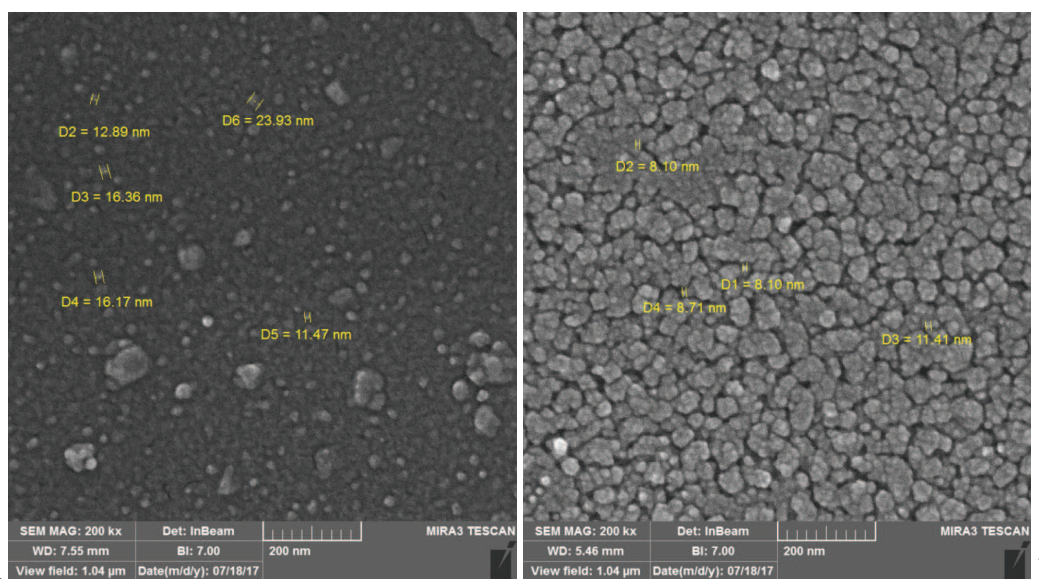
شکل ۹- تصاویر SEM پوشش تیتانیای دوپ شده با فلئور در دو بزرگنمایی ۲۰۰ و ۵۰۰ برابر

خالص و دوپ شده با فلئور در شکل ۱۰ آورده شده است.

دوپ فلئور در تیتانیا موجب ریزتر شدن ذرات تیتانیا شده و همچنین آگلومره‌های تشکیل شده دارای اشکال نسبتاً کروی و اندازه‌های یکنواخت می‌باشند.

### ۳-۷- تاثیر حضور فلئور بر اندازه دانه پوشش‌های تیتانیا

به منظور مشاهده دانه‌های نانومتری پوشش‌ها و مقایسه آن‌ها با یکدیگر، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی-گسیل میدانی استفاده شد. این تصاویر برای پوشش تیتانیای



شکل ۱۰- تصاویر FESEM پوشش (A) تیتانیای خالص و (B) تیتانیای دوپ شده با فلئور



ساتی متر با ضخامت ۳۰۰ نانومتر با استفاده از سل‌های تیتانیای خالص و دوپ شده با نسبت مولی  $F/Ti = 0.06$  پوشش داده شده و در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شدند و میزان تجزیه نوری متیلن بلو توسط آن‌ها پس از ۱۲۰ دقیقه تابش نور فرابنفش اندازه‌گیری و گزارش شد. نتایج آزمون فوتوکاتالیستی برای این نمونه‌ها در شکل ۱۱ آمده است.

### ۳-۸- بررسی اثر افزودن دوپنت فلئور بر

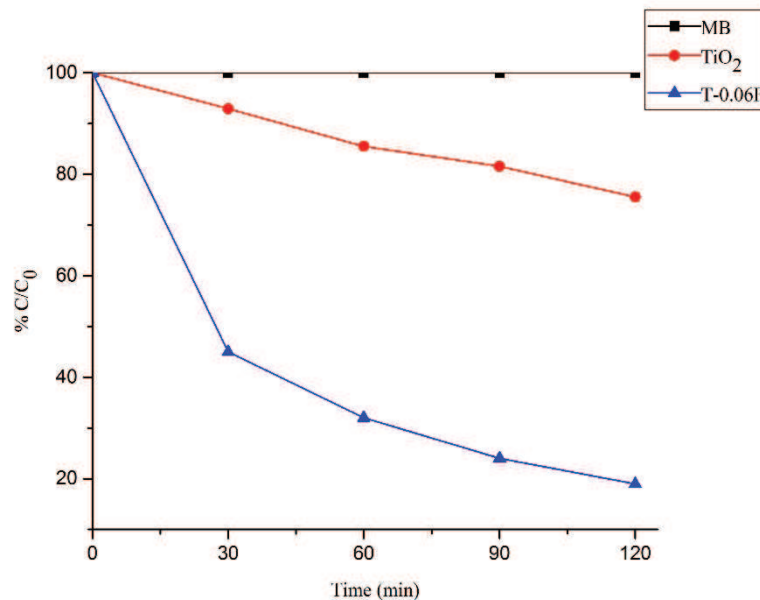
#### خواص فوتوکاتالیستی تیتانیا

### ۳-۸-۱- بررسی اثر دوپنت فلئور بر خواص

#### فوتوکاتالیستی تیتانیا تحت تابش نور

#### فرابنفش

برای بررسی تاثیر افزودن فلئور بر خاصیت فوتوکاتالیستی تیتانیا، نمونه‌های شیشه با ابعاد  $2 \times 4$



شکل ۱۱- مقایسه عملکرد فوتوکاتالیستی تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور تحت تابش نور فرابنفش (عدد درج شده در کنار فلئور در فرمول، نسبت مولی آن نسبت به Ti را نشان می‌دهد).

نتیجه عملکرد فوتوکاتالیستی می‌تواند بهبود یابد. همچنین تصاویر SEM پوشش تیتانیای دوپ شده با فلئور نشان دهنده یک پوشش تقریباً یکنواخت بود طوری که در مقایسه با پوشش تیتانیای خالص مناطق دارای ترک و بدون پوشش به میزان کمتری در آن دیده می‌شد. این یکنواختی موجب می‌گردد تا سطح بیشتری بتواند در واکنش‌های فوتوکاتالیستی درگیر شده و عملکرد فوتوکاتالیستی بهبود یابد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن فلئور، عملکرد فوتوکاتالیستی تیتانیا تحت تابش نور فرابنفش به صورت چشمگیری افزایش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به ریزدانه شدن ذرات تیتانیا با افزودن دوپنت فلئور نسبت داد. با توجه به تصویر میکروسکوپی پوشش دوپ شده با فلئور در شکل ۱۰ و مقایسه آن با تیتانیای خالص مشاهده شد با افزودن دوپنت، ذرات ریز شده و سطح مخصوص افزایش یافت. در



قوی هستند، گروه‌های Ti-F بر روی سطح می‌توانند به عنوان مکان‌های جذب الکترون عمل کرده، الکترون‌های تهییج شده را به دام انداخته و  $O_2$  جذب شده را به رادیکال‌های سوپر اکسید کاهش دهند [۱۵].

جدول ۱ میزان تجزیه متیلن بلو تحت تابش نور فرابنفش توسط نمونه‌های تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور را نشان می‌دهد.

جدول ۱- میزان تجزیه متیلن بلو تحت تابش نور فرابنفش توسط نمونه‌های تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور

نمونه	تجزیه متیلن بلو (%)
TiO <sub>2</sub>	۲۴
T-۰/۰۶F	۸۰

با توجه به شکل ۱۲، نمونه تیتانیا با دوپنت فلئور تحت تابش نور مرئی عملکرد فوتوکاتالیستی مناسبی از خود نشان نداده و میزان تجزیه رودامین B تحت تابش نور مرئی توسط این نمونه و نمونه تیتانیای خالص تقریباً مشابه بود. در راستای توجیه علت این پدیده می‌توان گفت همان طور که گفته شد، افزودن فلئور به تیتانیا کاهش زیادی در نوار ممنوعه تیتانیا ایجاد نکرده و میزان جذب در منطقه مرئی را به صورت قابل توجه بهبود نبخشید. همچنین در تصاویر میکروسکوپی نشان دهنده ریزساختار تیتانیای دوپ شده با فلئور، ذرات آگلومره شده بیشتری در مقایسه با تیتانیای خالص مشاهده می‌شود. آگلومره شدن ذرات موجب کاهش سطح مخصوص و در نتیجه افت عملکرد فوتوکاتالیستی در این نمونه‌ها می‌شود.

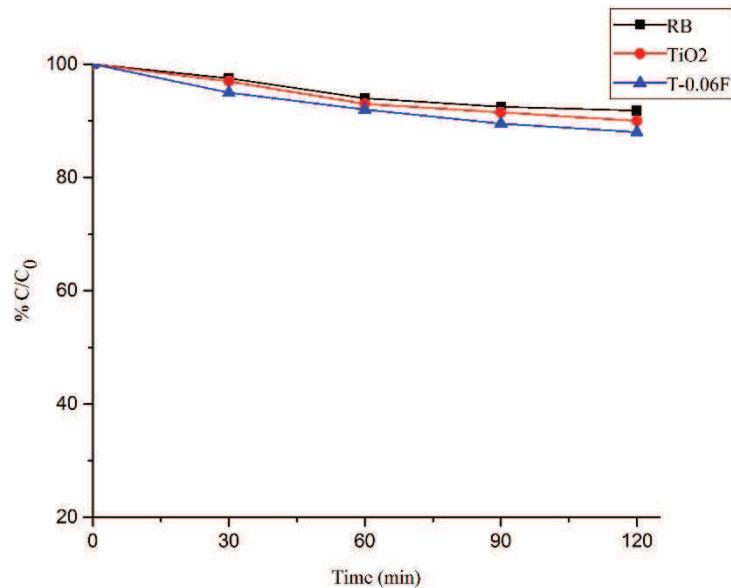
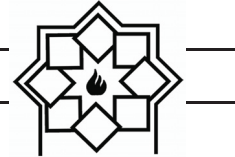
جدول ۲ میزان تجزیه رودامین B تحت تابش نور مرئی توسط نمونه‌های تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور را نشان می‌دهد.

جاهای خالی اکسیژن ایجاد شده در اثر چاگزینی یون‌های فلئور با یون‌های  $O^{2-}$  در ساختار تیتانیا نیز می‌تواند اکسیژن به عنوان مکان‌های فعال جدید برای احیا  $O_2$  و تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید که مسئول تجزیه فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی هستند عمل کنند [۱۴]. همچنین از آنجا که یون‌های  $F^-$  دارای الکترون گاتیویته

در بین تصاویر میکروسکوپی به دست آمده از نمونه‌های دوپ شده، تیتانیای دوپ شده با فلئور دارای همگن‌ترین ساختار است. در این پوشش‌ها، جزایر پوشش بسیار نزدیک به هم بوده و اندازه آن‌ها در مقایسه با این جزایر در سایر پوشش‌ها کوچک‌تر و یکنواخت‌تر می‌باشد. از این رو عملکرد فوتوکاتالیستی این نمونه‌ها تحت تابش نور فرابنفش مطلوب‌تر می‌باشد.

### ۳-۸-۲- بررسی اثر دوپنت فلئور بر خواص فوتوکاتالیستی تیتانیا تحت تابش نور مرئی

به منظور بررسی تاثیر افزودن فلئور بر خاصیت فوتوکاتالیستی تیتانیا تحت تابش نور مرئی، نمونه‌ها مشابه به شرایط آزمون فوتوکاتالیستی تحت تابش نور فرابنفش، آماده سازی شدند و میزان تجزیه نوری رودامین B توسط آن‌ها پس از ۱۲۰ دقیقه تابش نور مرئی اندازه‌گیری و گزارش شد. نتایج آزمون فوتوکاتالیستی برای این نمونه‌ها در شکل ۱۲ آمده است.



شکل ۱۲- مقایسه عملکرد فوتوکاتالیستی تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور تحت تابش نور مرئی (عدد درج شده در کنار فلئور در فرمول، نسبت مولی آن نسبت به Ti را نشان می‌دهد).

جدول ۲- میزان تجزیه رودامین B تحت تابش نور مرئی توسط نمونه‌های تیتانیای خالص و دوپ شده با فلئور

نمونه	تجزیه رودامین B (%)
TiO <sub>2</sub>	۱۰
T-۰.۰۶F	۱۲

فوتوکاتالیستی تیتانیا تحت تابش نور مرئی ایجاد نکرد اما عملکرد فوتوکاتالیستی تحت تابش نور فرابنفش را به صورت قابل توجهی بهبود بخشید به طوری که در میان تمام پوشش‌های تیتانیای خالص و دوپ شده با هریک از عناصر دوپنت، تیتانیای دوپ شده با فلئور بالاترین عملکرد فوتوکاتالیستی تحت تابش نور فرابنفش را داشت.

## مراجع

- [1] Cedillo-González, E.I., et al., "Self-cleaning glass prepared from a commercial TiO<sub>2</sub> nano-dispersion and its photocatalytic performance under

## ۴- نتیجه‌گیری

با تغییر پارامترهای پوشش دهی از جمله غلظت سل اعمال شده بر روی زیرلایه‌ها و سرعت پوشش‌دهی غوطه‌وری، پوشش‌های تیتانیا با ضخامت‌های مختلف بر روی زیرلایه شیشه ایجاد شد و ضخامت ماکزیمم (۳۰۸ نانومتر) به عنوان ضخامت بهینه از نظر عملکرد فوتوکاتالیستی تعیین شد. با افزایش ضخامت پوشش، مقدار تیتانیا موجود بر روی سطح و در نتیجه مقدار ماده فوتوکاتالیست افزایش می‌یابد بنابراین خاصیت فوتوکاتالیستی این پوشش‌ها افزایش می‌یابد. همچنین افزودن دوپنت فلئور تغییر چشمگیری در عملکرد





- pp.1-4, Apr-2018.
- [11] Lv, Y., et al., "Preparation of F-doped titania nanoparticles with a highly thermally stable anatase phase by alcoholysis of  $TiCl_4$ ". *Applied Surface Science*, 255(23): p. 9548-9552, 2009.
- [12] Lin, C., A. Nakaruk, and C. Sorrell, "Mn-doped titania thin films prepared by spin coating". *Progress in Organic Coatings*, 74(4): p. 645-647, 2012.
- [13] Cheng, J., et al., "Improved visible light photocatalytic activity of fluorine and nitrogen co-doped  $TiO_2$  with tunable nanoparticle size". *Applied Surface Science*, 332: p. 573-580, 2015.
- [14] Yu, W., et al., "Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue by F-doped  $TiO_2$ ". *Applied Surface Science*, 319: p. 107-112, 2014.
- [15] Yang, G., et al., "Enhanced visible-light activity of FN co-doped  $TiO_2$  nanocrystals via nonmetal impurity,  $Ti^{3+}$  ions and oxygen vacancies". *Applied Surface Science*, p. 135-142, 2013.
- common anthropogenic and atmospheric factors". *Building and Environment*, 71: p. 7-14, 2014.
- [2] Varshney, G., et al., "Nanoscale  $TiO_2$  films and their application in remediation of organic pollutants". *Coordination Chemistry Reviews*, 306: p. 43-6, 2016.
- [3] Murugan, K., et al., "Synthesis, characterization and demonstration of self-cleaning  $TiO_2$  coatings on glass and glazed ceramic tiles". *Progress in Organic Coatings*, 76(12): p. 1756-1760, 2013.
- [4] Alireza Khataee, G. A. M., "Nanostructured Titanium Dioxide Materials", Singapore: World Scientific, p.71-86, 2012.
- [5] Park, J.-Y., et al., "Fabrication and characterization of metal-doped  $TiO_2$  nanofibers for photocatalytic reactions". *Materials Letters*, 97: p. 64-66, 2013.
- [6] Danish, M., et al., "Optimization and comparative evaluation of optical and photocatalytic properties of  $TiO_2$  thin films prepared via sol-gel method". *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(5): p. 557-562, 2015.
- [7] Wang, Y., et al., "Review of the progress in preparing nano  $TiO_2$ : An important environmental engineering material". *Journal of environmental sciences*, 26(11): p. 2139-2177, 2014.
- [8] Nejand, B.A., S. Sanjabi, and V. Ahmadi, "The effect of sputtering gas pressure on structure and photocatalytic properties of nanostructured titanium oxide self-cleaning thin film". *Vacuum*, 85(3): p. 400-405, 2010.
- [9] Marschall, R. and L. Wang, "Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis". *Catalysis Today*, 225: p. 111-135, 2014.
- [10] G.D. Gena, T.H. Freeda, K.Monikanda Prabu, "Photocatalytic performance of Fluorine-doped Anatase Titanium dioxide obtained through the Sol-Gel method", *Isroset-Journal*, Vol.6, Issue.2,