

## بررسی بهبود بخشی پلاسمایی پلاسمای ترکیبی نیتروژن و اکسیژن بر خواص فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم

مریم جامعی<sup>۱</sup>، آزاده حقیقت زاده<sup>۲\*</sup>، بابک مزینانی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> گروه فیزیک، پردیس علوم و تحقیقات خوزستان، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

<sup>۲</sup> گروه فیزیک، واحداهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

<sup>۳</sup> گروه مهندسی مواد، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

\* ahaghighatzadeh@yahoo.cm

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۸ دی ۱۳۹۵

پذیرش: ۱۵ اسفند ۱۳۹۵

### کلید واژه:

بهبود بخشی پلاسمایی، دی اکسید تیتانیوم، فوتوکاتالیست

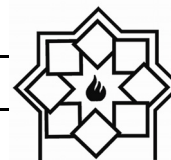
### چکیده:

لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم با ضخامت ۲۸۰ نانومتر با استفاده از روش کاندو پاش مغناطیسی DC روی زیر لایه شیشه تهیه شده‌اند. برای لایه نشانی از هدف فلز تیتانیوم به صورت ورق و گاز ترکیبی آرگون و اکسیژن و زیر لایه‌ای با دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شده است. دستگاه پراش اشعه X (XRD) فاز آناتاز را برای نمونه‌ها نشان داده است و توپوگرافی سطح با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد بررسی قرار گرفته است. سپس سیستم به حالت پلاسمای RF تغییر داده شده و اثر بهبود بخشی پلاسمایی پلاسمای ترکیبی  $N_2+O_2$  بر کاهش غلظت رنگ متیلان بلو در حضور لایه‌های نازک  $TiO_2$  مورد ارزیابی قرار گرفته است. میزان درصد حذف رنگ (R%) و ثابت سرعت واکنش تخریب (k) محاسبه شده است.

### ۱- مقدمه

گسترش روز افزون فیزیک پلاسما در چند دهه اخیر، مخصوصاً در ارتباط با کشف و توسعه روش‌های تکنیکی مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست، لزوم انجام پژوهش‌های بنیادی و کاربردی متعدد در زمینه استفاده از این حالت ماده را در تولیدات صنعتی گوناگون، ایجاد می‌کند. از طرفی؛ شناخت مواد با ویژگی‌های خاص و

کاربردی در صنعت و در تصفیه آب، خاک و هوا از آلاینده‌ها می‌تواند کمک موثری در نیل به اهداف ذکر شده باشد. دی اکسید تیتانیوم یک نیمه رسانا با خواص فوق‌العاده و از جمله اکسیدهای فلزی است که در زندگی روزمره کاربردهای فراوانی دارد. تیتانیا را با داشتن سه فاز بلوری مختلف آناتاز، روتایل و بروکیت، اغلب به وسیله وقوع پدیده‌های فوتو القایی در آن توصیف می‌کنند. این پدیده‌ها شامل خواص فوتوکاتالیستی، فوق آبدوستی و فوتولتائیک



در  $\text{TiO}_2$  است که؛ از گاف انرژی نیمه رسانا ناشی می‌شود. از سال ۱۹۷۱ که تجزیه آب به وسیله الکترودهای  $\text{TiO}_2$  توسط فوجی شیمای و هوندا انجام شد [۱]، دی اکسید تیتانیوم به عنوان ماده‌ای امید بخش در کاربردهای فوتوکاتالیستی و آبدوستی شناخته شد [۲]. پس از آن پژوهش‌های بسیاری انجام شد و خواص مختلف این ماده مورد بررسی قرار گرفت. از بین مواد مختلفی که خاصیت فوتوکاتالیستی دارند می‌توان دی اکسید تیتانیوم را بهترین ماده برای مصارف صنعتی در زمان حال و حتی آینده دانست [۳]. دی اکسید تیتانیوم به صورت پودری، بلوری و لایه نازک تهیه می‌شود که؛ در این پژوهش شکل لایه نازک آن مورد بررسی قرار گرفته است. لایه‌های نازک  $\text{TiO}_2$  را می‌توان با روش‌های سنتز مختلفی تهیه کرد. یکی از روش‌هایی که برخی از پژوهشگران مثل فرانسيسكو لویز و همکارانش برای ساخت لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم استفاده کرده‌اند و روش انتخابی ما نیز بوده است کند و پاش مغناطیسی جریان مستقیم است [۴]. استفاده از این روش علاوه بر اینکه ساختار و شرایط دلخواه حاکم بر لایه‌ها را حفظ می‌کند امکان ساخت لایه‌های نازک را با هر ابعادی از زیر لایه انتخابی و ضخامت مورد نظر فراهم می‌سازد.

$\text{TiO}_2$  تحت تابش نور فرابنفش خاصیت فوتوکاتالیستی خوبی از خود نشان می‌دهد اما از آنجا که نور فرابنفش تنها ۴٪ از طیف خورشید را شامل می‌شود استفاده از این خاصیت به کمک نور طبیعی را محدود خواهد کرد. از طرف دیگر در فقدان نور فرابنفش این خاصیت در  $\text{TiO}_2$  از بین می‌رود [۵]. به دنبال رفع این محدودیت‌ها، جان هان و همکارانش تأثیر بهبود بخشی پلاسمای را بر خواص

لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم بررسی کردند [۶]. نتایج حاصل نشان داد که پلاسما می‌تواند روش مناسبی برای القای خواص فوتوکاتالیستی و آبدوستی در ماده باشد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم روی زیر لایه شیشه ( $25\text{mm} \times 20\text{mm} \times 2\text{mm}$ ) و با روش کند و پاش مغناطیسی DC با استفاده از هدف فلز تیتانیوم و گاز ترکیبی  $\text{Ar} + \text{O}_2$  تهیه شدند. گاز آرگون به عنوان گاز کند و پاش و گاز اکسیژن به عنوان گاز واکنشی مورد استفاده قرار گرفت تا بتوانیم با واکنش بین اکسیژن و فلز تیتانیوم لایه نازک دی اکسید تیتانیوم را به دست آوریم. شرایط بهینه برای تهیه لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم با بهترین کیفیت فاز آناز در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- شرایط بهینه تهیه لایه‌های نازک  $\text{TiO}_2$  به روش

| کند و پاش مغناطیسی DC |                                  |
|-----------------------|----------------------------------|
| پارامتر               | مقدار                            |
| فشار پایه             | $7 \times 10^{-7} \text{ mTorr}$ |
| فشار کار              | $4 \text{ mTorr}$                |
| توان                  | $400 \text{ W}$                  |
| دمای زیر لایه         | $250^\circ\text{C}$              |
| شار Ar                | $50 \text{ sccm}$                |
| شار $\text{O}_2$      | $7 \text{ sccm}$                 |
| نرخ لایه نشانی        | $1/\text{nm/min}$                |
| زیر لایه              | شیشه                             |

با توجه به نتایج حاصل از پژوهش‌های صورت گرفته توسط بوت<sup>۱</sup> و همکارانش برای داشتن خاصیت فوتوکاتالیستی

<sup>1</sup> Buta



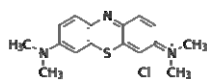
مناسب باید ضخامت لایه‌های نازک تشکیل شده بین ۲۵۰ تا ۴۰۰ نانومتر باشد [۷]. به همین دلیل هنگام لایه نشانی بر اساس سیستم کند و پاش مورد استفاده، نرخ لایه نشانی به گونه‌ای انتخاب شد که بتوان لایه‌های نازک را با ضخامت ۲۸۰ نانومتر تهیه کرد. پس از لایه نشانی ساختار کریستالی لایه‌ها با استفاده از طرح پراش اشعه ایکس آنها (XRD) مورد ارزیابی و بحث قرار گرفت. برای بررسی توپوگرافی، اندازه تک بلورها و زبری سطح لایه‌های نازک تهیه شده، با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) سطح لایه‌ها مورد بررسی قرار داده شد. به منظور بررسی اثر پلاسمادهی روی خواص فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم، پس از تهیه لایه‌های نازک با فاز کریستالی آاناتاز و اتمام مرحله لایه نشانی، سیستم به حالت پلاسمای RF تغییر داده شد.

برای بررسی اثر بهبود بخشی پلاسمایی<sup>۲</sup> پلاسمای ترکیبی نیترژن و اکسیژن بر خاصیت فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم، اثر بهبود بخشی پلاسمایی بر کاهش غلظت رنگ متیلن بلو در حضور لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم مورد ارزیابی قرار گرفت. متیلن بلو یک رنگ شیمیایی آروماتیک پر کاربرد و مهم در صنایع مختلف بخصوص صنعت نساجی است. این رنگ به دلیل آروماتیک بودن غالباً سمی، مقاوم به تجزیه بیولوژیکی، سرطان زا و جهش زا است. فرایندهای اکسیداسیون فوتوکاتالیتیک در حضور اشعه فرابنفش در حضور کاتالیزورهایی از جمله دی اکسید تیتانیوم، در حذف آلاینده‌های آلی، نوعی از فرایندهای اکسیداسیون

<sup>۲</sup> Plasma treatment

پیشرفته می‌باشد که نسبت به سایر فرایندها به دلیل بالا بودن کارایی فرآیند، مورد توجه خاصی قرار گرفته است. استفاده از کاتالیست‌های تثبیت شده در فرآیند فوتوکاتالیستی به علت عدم نیاز به جداسازی کاتالیست بعد از فرآیند، در مقیاس وسیع، اقتصادی تر و کاربردی تر است. با توجه به ضرورت‌های بیان شده در این پژوهش، بررسی حذف رنگ متیلن بلو توسط فرآیند فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر روی شیشه با استفاده از پرتو UV و پلاسمای ترکیبی مورد بررسی قرار گرفت. رنگ متیلن بلو مورد استفاده محصول شرکت مرک آلمان است که ویژگی‌های آن در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- مشخصات رنگ متیلن بلو

| پارامتر                 | مقدار                                                                               |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| ساختار شیمیایی          |  |
| نوع رنگ                 | کاتیونی                                                                             |
| علامت اختصاری           | MB                                                                                  |
| فرمول شیمیایی           | $C_{16}H_{18}N_3SCl$                                                                |
| جرم مولی (g/mol)        | ۳۱۹/۸۵                                                                              |
| طول موج حداکثر جذب (nm) | ۶۴۰                                                                                 |

برای اینکه نتوان نتایج حاصل از انجام آزمایش را به تأثیر بهبود بخشی پلاسمایی نسبت داد، لازم است که؛ سایر عوامل محیطی و شیمیایی نظیر غلظت و pH که می‌توانند در روند انجام آزمایش موثر باشند، تا حد امکان شناسایی شوند تا بتوان اثر آنها بر نتایج حاصل را حذف کرد. لذا، کیفیت محلول متیلن بلو بسیار حائز اهمیت است. برای تهیه محلول آب و متیلن بلو نتایج تحقیقات انجام شده در خصوص حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از فوتوکاتالیست‌ها مد



نظر قرار داده شد. این نتایج حاکی از آن است که راندمان حذف رنگ با کاهش غلظت رنگ افزایش می‌یابد. در غلظت‌های بالا مقادیر زیادی از رنگ روی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم جذب می‌شود که مانع از واکنش مولکول رنگ با رادیکال‌های آزاد و حفره‌های الکترونی می‌گردد. به همین دلیل در غلظت‌های بالاتر رنگ، راندمان حذف کاهش می‌یابد [۹-۸]. همچنین با افزایش غلظت رنگ، انتقال فوتون نوری کاهش می‌یابد. زیرا بخشی از فوتون‌های نوری قبل از اینکه به ذرات کاتالیست برسند، توسط رنگ جذب می‌شوند. علاوه بر این با افزایش غلظت، لخته‌های رنگی ایجاد می‌شود و کاتالیست در داخل این لخته‌ها به دام می‌افتد [۱۰]. بنابراین محلول رنگی را با غلظت ۱۵ میلی گرم در لیتر تهیه نمودیم. برای این کار میزان ۱۵ میلی گرم از متیلن بلو را در یک لیتر آب مقطر حل کردیم. با توجه به جرم مولی متیلن بلو، مولاریته محلول، تعداد مولکول گرم‌های ماده حل شده در یک لیتر محلول، برابر خواهد بود با:

$$\frac{15 \left( \frac{\text{gr}}{\text{litre}} \right)}{319 / 15 \left( \frac{\text{gr}}{\text{mole}} \right)} = 0.068$$

pH محلول به عنوان دومین عامل مهم باید در نظر گرفته شود. تحقیقات صورت گرفته توسط هواس<sup>۳</sup> و همکارانش حاکی از آن است که؛ متیلن بلو در شرایط خنثی و اسیدی بهترین حالت حذف را دارد. چون در حالت اسیدی دی اکسید تیتانیوم دارای بار منفی می‌شود و با توجه به اینکه رنگ متیلن بلو یک رنگ کاتیونی (یون مثبت) است بنابراین در این شرایط، رنگ جذب کاتالیست می‌شود. ولی در شرایط قلیایی دی اکسید

تیتانیوم دارای بار مثبت است که این خود باعث دفعه بین فوتوکاتالیست و رنگ می‌شود [۱۱-۱۲]. با توجه به نتایج تحقیق لی<sup>۴</sup> و همکارانش، pH دی اکسید تیتانیوم در حالت عادی حدود ۶/۴ است. وقتی pH محلول کمتر از ۶/۴ باشد دی اکسید تیتانیوم تمایل بیشتری به جذب ذرات منفی دارد ولی هنگامی که pH بیشتر از ۶/۴ باشد، جذب ذرات منفی روی کاتالیست به علت وجود نیروی دفعه الکتروستاتیکی مشکل است. با این تفاسیر pH مناسب محلول برای این پژوهش را برابر با ۳ در نظر می‌گیریم [۱۳]. لذا بعد از آماده سازی محلول، pH آن را با استفاده از pH متر اندازه‌گیری می‌نماییم که برابر با ۶/۵ است و با افزودن مقداری HCl به محلول pH را به مقدار دلخواه ۳ می‌رسانیم.

برای انجام آزمایش فوتوکاتالیستی دو عدد نمونه در نظر می‌گیریم. برای نمونه اول میزان جذب متیلن بلو را بدون تاثیر بهبود بخشی پلاسمایی مورد ارزیابی قرار داده و برای نمونه دوم تست فوتوکاتالیستی بعد از انجام فرآیند بهبود بخشی پلاسمایی انجام می‌شود. در گام نخست، عملیات پلاسمادهی برای یکی از نمونه‌ها با گاز ترکیبی  $\text{N}_2 + \text{O}_2$  و به نسبت ۳:۱ و با شرایط ذکر شده در جدول ۳ انجام می‌شود.

**جدول ۳- شرایط بهینه بهبود بخشی پلاسمایی لایه‌های نازک**

| پارامتر پلاسمادهی | مقدار                 |
|-------------------|-----------------------|
| فشار پایه         | $5 \times 10^{-4}$ pa |
| فشار کار          | ۷ pa                  |
| توان              | ۸ W                   |
| زمان پلاسمادهی    | ۸ min                 |

<sup>۴</sup> Li

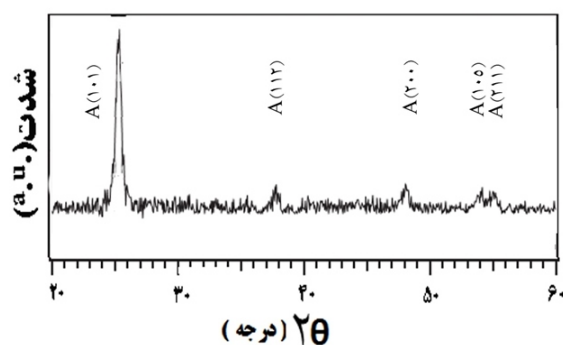
<sup>۳</sup> Hoas



لایه‌ها را پس از انجام عملیات بهبود بخشی پلاسمایی، با استفاده از طرح پراش اشعه ایکس آن‌ها مورد بررسی و بحث قرار دادیم.

### ۳- بحث و نتایج

نتایج پراش اشعه ایکس (XRD) لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم قبل از فرآیند بهبود بخشی پلاسمایی در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، پیک‌های اصلی فاز آناتاز نمونه‌ها در زوایای  $2\theta$  ۲۵/۸۷، ۳۷/۷۸، ۴۸/۷۵، ۵۲/۹۴ و ۵۶/۰۷ مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۱۱۲)، (۲۰۰)، (۲۱۱) و (۲۲۰) دیده شده‌اند. در این گروه هیچ نشانه‌ای از فاز روتایل نیست. این نتایج با استفاده از کارت مرجع XRD به شماره ۰۵۶۲-۰۰-۰۰۱ برای فاز آناتاز و کارت شماره ۱۲۹۲-۰۰-۰۰۱ برای فاز روتایل به دست آمد.



شکل ۱- تصویر پراش اشعه ایکس لایه‌های نازک  $\text{TiO}_2$

به لحاظ ترمودینامیکی روتایل پایدارترین فاز دی اکسید تیتانیوم است و آناتاز و بروکیت در اثر حرارت بالا به حالت پایدار روتایل تبدیل می‌شوند. در این پژوهش دمای در نظر گرفته شده برای زیر لایه‌ها کمتر از دمای لازم برای تبلور فاز روتایل بوده است. شاید اگر زیر لایه‌ها با دمای بالاتر از

برای فعالسازی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم، هر دو نمونه را برای مدت زمان ۴۵ دقیقه و با فاصله ۱۰ سانتی‌متر از منبع، تحت تابش نور UV قرار می‌دهیم. در این آزمایش از لامپ UV با توان ۸ وات و طول موج ۲۵۴ نانو متر به عنوان منبع تابش فرابنفش استفاده شده است. بعد از انجام عملیات فعالسازی، هر نمونه در ظرفی حاوی محلول متیلن بلو ۰/۰۴۶۸ مولار قرار داده می‌شود. این بار کل سیستم برای مدت زمان ۴ ساعت و با فاصله ۱۵ سانتی متر از منبع تحت تابش نور UV قرار می‌گیرد. هر ۴۰ دقیقه مقدار ۲ سی سی از محلول برداشته و با استفاده از اسپکتوفتومتر UV-vis طیف جذبی محلول اندازه‌گیری می‌شود. میزان درصد حذف رنگ (R) با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود:

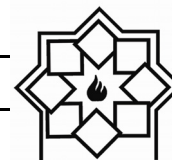
$$R(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در رابطه بالا  $C_0$  غلظت اولیه محلول و C غلظت محلول در هر لحظه از نمونه برداری می‌باشد. محاسبه‌ی ثابت سرعت واکنش تخریب (k)، راه دیگری برای مقایسه فعالیت فوتوکاتالیستی قبل و بعد از بهبود بخشی پلاسمایی است. مقدار k از فرمول زیر محاسبه شد.

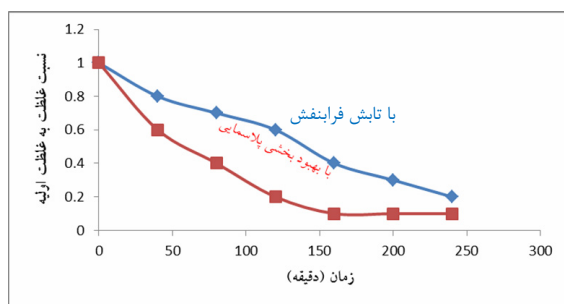
$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (2)$$

در رابطه بالا k ثابت سرعت واکنش، t زمان تابش UV بر حسب دقیقه،  $C_0$  غلظت اولیه محلول متیلن بلو و C غلظت محلول در زمان t است.

برای ارزیابی ساز و کار اثر گذاری بهبود بخشی پلاسمایی روی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم، ساختار کریستالی



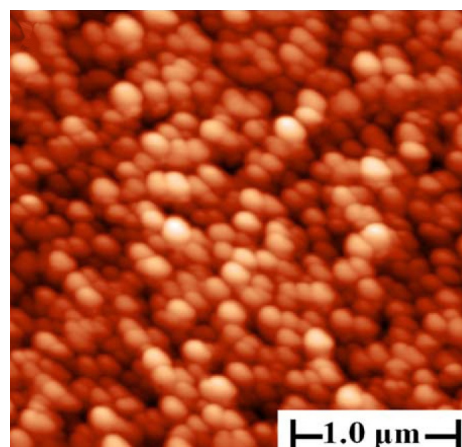
TiO<sub>2</sub> است، نشان می‌دهد. هر چه مدت زمان تابش UV بیشتر باشد فعالیت فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک TiO<sub>2</sub> افزایش یافته و در نتیجه غلظت محلول متیلن بلو کاهش می‌یابد. زیرا حفره‌های اکسیژن تولید شده برای الکترون‌ها و حفره‌ها به عنوان مراکز بازترکیب عمل می‌کنند و همین باعث کاهش غلظت می‌شود. زمانی که نمونه را تحت بهبود بخشی پلاسمایی قرار می‌دهیم دیده می‌شود که؛ غلظت محلول در مدت زمان تابش UV کمتری به کمینه مقدار خود می‌رسد و این نشان می‌دهد که بهبود بخشی پلاسمایی خاصیت فوتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub> را بهبود بخشیده است. استفاده از پلاسمای نیتروژن با نسبت بیشتر در بهبود بخشی پلاسمایی موجب افزایش شکل‌گیری پیوندهای Ti-N می‌شود که کاهش شکاف باند TiO<sub>2</sub> را به دنبال دارد. چرا که تراز 2p از نیتروژن جایگزین تراز 2p از اکسیژن در شبکه TiO<sub>2</sub> می‌شود و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد.



شکل ۳- حذف رنگ متیلن بلو در حضور لایه‌های نازک TiO<sub>2</sub> در زمان‌های مختلف تابش

با مقایسه منحنی‌های کاهش غلظت برای دو حالت تابش فرابنفش و بهبود بخشی پلاسمایی در شکل ۳، می‌بینیم که برای حالت اول که لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم تحت تابش فرابنفش قرار داده شده‌اند، بدون انجام بهبود

۵۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت می‌دیدند، پیک‌های فاز روتایل نیز در تصویر حاصل از پراش اشعه ایکس نمونه‌ها دیده می‌شد. در شکل ۲ اندازه دانه‌های سطح برای دمای زیر لایه ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ۷۹ نانومتر اندازه‌گیری شده است. این اندازه دانه سطح گویای زبری مناسب سطح برای فعالیت فوتوکاتالیستی است. به هم چسبیدگی دانه‌ها پارامتر دیگری است که با دیدن تصویر توپوگرافی قابل بررسی است. در شکل ۲ دیده می‌شود که به هم چسبیدگی دانه‌ها زبری خوبی را برای سطح به ارمغان آورده است.



شکل ۲- تصویر AFM لایه نازک تهیه شده به روش کند و پاش مغناطیسی DC روی زیر لایه شیشه

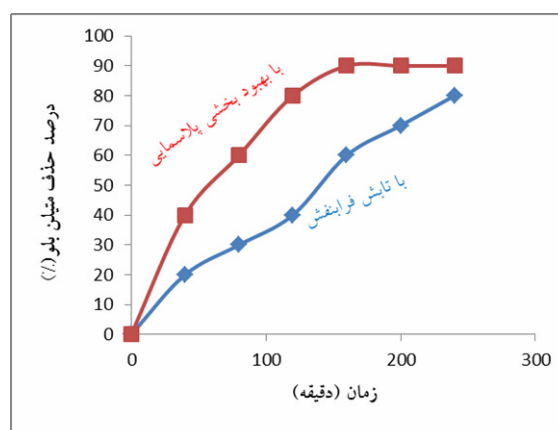
شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب، نسبت غلظت به غلظت اولیه و میزان درصد حذف رنگ را بر اساس مدت زمان تابش و برای هر دو نمونه پیش از پلاسمادهی و پس از آن نشان می‌دهند.

شکل ۳ کاهش غلظت متیلن بلو را که ناشی از واکنش‌های فوتوکاتالیستی متیلن بلو با لایه‌های نازک





بخشی پلاسمایی، نمودار نسبت غلظت محلول به غلظت اولیه با افزایش زمان، با شیب ملایمی از مقدار بیشینه ۱ در زمان صفر به مقدار کمینه ۰/۲ در زمان ۲۴۰ دقیقه پس از تابش UV می‌رسد. که نشان می‌دهد لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم بر اثر تابش فرابنفش خاصیت فوتوکاتالیستی نسبتاً خوبی از خود نشان می‌دهند به گونه‌ای که می‌توانند در یک بازه زمانی ۴ ساعته رنگ متیلن بلو را از محلول تقریباً به طور کامل حذف نمایند. اما، شیب نمودار در حالت دوم که لایه‌های نازک تحت عملیات بهبود بخشی پلاسمایی قرار گرفته‌اند، تندتر از شیب نمودار حالت اول است و این به ما نشان می‌دهد که بهبود بخشی پلاسمایی سرعت انجام واکنش را بیشتر کرده که خود گویای فعالیت بهتر فوتوکاتالیستی است. در شکل می‌بینیم که نمودار نسبت غلظت محلول به غلظت اولیه با افزایش زمان، با شیب تندی از مقدار بیشینه ۱ در زمان صفر به مقدار کمینه ۰/۱ در زمان ۱۶۰ دقیقه پس از تابش می‌رسد و پس از آن این مقدار کمینه تا زمان ۲۴۰ دقیقه ثابت باقی می‌ماند.



شکل ۴- درصد حذف رنگ متیلن بلو در حضور لایه‌های نازک  $\text{TiO}_2$  در زمان‌های مختلف تابش

در شکل ۴ افزایش درصد حذف متیلن بلو (R%) یا همان بازده فعالیت فوتوکاتالیستی را می‌بینیم که با توجه به کاهش غلظت محلول و رابطه‌ای که با R دارد این افزایش مورد انتظار بود. به همین نسبت دیده می‌شود که پس از بهبود بخشی پلاسمایی این بازده بهتر شده است که گویای بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  با انجام بهبود بخشی پلاسمایی است. برای حالت اول که لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم تحت تابش فرابنفش قرار داده شده‌اند، بدون انجام بهبود بخشی پلاسمایی، نمودار درصد حذف متیلن بلو با افزایش زمان، در ابتدا با شیب نسبتاً تندی از مقدار کمینه صفر در زمان صفر به مقدار ۲۰ در زمان ۴۰ دقیقه پس از تابش UV می‌رسد. که نشان می‌دهد لایه‌های نازک دی اکسید- تیتانیوم بر اثر تابش فرابنفش خاصیت فوتوکاتالیستی نسبتاً خوبی از خود نشان می‌دهند. پس از آن در بازه زمانی ۴۰ تا ۱۲۰ دقیقه نمودار حذف متیلن بلو با شیب ملایمی از ۲۰٪ تا ۴۰٪ افزایش می‌یابد. از دقیقه ۱۲۰ تا دقیقه ۲۴۰ مجدداً شیب نمودار تند شده و در پایان ۴ ساعت، درصد حذف متیلن بلو به بیشینه مقدار خود یعنی ۸۰٪ می‌رسد. حذف ۸۰٪ رنگ متیلن بلو توسط لایه‌های نازک دی اکسید- تیتانیوم تحت تابش فرابنفش گویای این واقعیت است که؛  $\text{TiO}_2$  در اثر تابش UV یک فوتوکاتالیست خیلی خوب خواهد بود. اما، در حالت دوم که لایه‌های نازک تحت عملیات بهبود بخشی پلاسمایی قرار گرفته‌اند، نمودار از ابتدا تا دقیقه ۱۶۰ با شیب تندی از مقدار کمینه صفر به مقدار بیشینه ۹۰ می‌رسد و پس از آن تا دقیقه ۲۴۰ مقدار بیشینه خود را حفظ می‌کند. این به ما نشان می‌دهد که بهبود بخشی پلاسمایی سرعت انجام



واکنش را بیشتر کرده که خود گویای فعالیت بهتر فوتوکاتالیستی است. پس از انجام بهبود بخشی پلاسمایی از طرفی در زمان کمتری به بیشینه درصد حذف متیلن بلو می‌رسیم و از سوی دیگر بیشینه درصد حذف متیلن بلو در این حالت (۹۰٪) از بیشینه درصد حذف متیلن بلو در حالت فرابنفش (۸۰٪) بیشتر است. یعنی ما با بهبود بخشی پلاسمایی به یک فوتوکاتالیست عالی رسیده‌ایم.

اگر ثابت سرعت واکنش پیش از بهبود بخشی پلاسمایی را با  $k_1$  و ثابت سرعت واکنش پس از بهبود بخشی پلاسمایی را با  $k_2$  نشان دهیم، می‌توانیم با محاسبه متوسط ثابت سرعت واکنش تخریب، پیش و پس از بهبود بخشی پلاسمایی، تاثیر پلاسمادهی را بر خاصیت فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم ارزیابی کنیم. جدول ۴ محاسبات مربوط به ثابت سرعت واکنش تخریب متیلن بلو توسط هر یک از دو نمونه لایه نازک مورد آزمایش در بخش فوتوکاتالیستی را نشان می‌دهد.

**جدول ۴- ثابت سرعت تخریب متیلن بلو توسط هر کدام از نمونه‌ها طی زمان پرتودهی**

| $k_2$   | $k_1$   | $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)_2$   | $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)_1$ | زمان پرتودهی<br>(min) |
|---------|---------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| ۰       | ۰       | ۰                                   | ۰                                 | ۰                     |
| ۰/۰۱۲۷۵ | ۰/۰۰۵۵  | -۰/۵۱                               | -۰/۲۲                             | ۴۰                    |
| ۰/۰۱۱۳۷ | ۰/۰۰۴۳۷ | -۰/۹۱                               | -۰/۳۵                             | ۸۰                    |
| ۰/۰۱۳۳۳ | ۰/۰۰۴۲۵ | -۱/۶                                | -۰/۵۱                             | ۱۲۰                   |
| ۰/۰۱۴۳۷ | ۰/۰۰۵۶۸ | -۲/۳                                | -۰/۹۱                             | ۱۶۰                   |
| ۰/۰۱۱۵  | ۰/۰۰۶   | -۲/۳                                | -۱/۲                              | ۲۰۰                   |
| ۰/۰۰۹۵۸ | ۰/۰۰۶۶۶ | -۲/۳                                | -۱/۶                              | ۲۴۰                   |
| ۰/۰۱۲۱  | ۰/۰۰۵۴۱ | $(\text{min}^{-1})$ سرعت ثابت تخریب |                                   | متوسط                 |

در جدول ۴ می‌بینیم که مقادیر مختلف  $k_1$  که مربوط به ثابت سرعت واکنش تخریب برای نمونه اول، پیش از پلاسمادهی، می‌باشند، با افزایش زمان تابش فرابنفش تا دقیقه ۱۲۰ به ۰/۰۰۴۲۵ کاهش می‌یابند و پس از آن در دو ساعت دوم تابش فرابنفش، افزایش دارند. می‌توان چنین استدلال کرد که تابش فرابنفش در بازه‌های زمانی پایین نمی‌تواند خاصیت فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم را به خوبی فعال نماید به گونه‌ای که بتواند سرعت واکنش تخریب را به اندازه قابل قبولی بالا ببرد. پیش از این در شکل ۴ نیز دیدیم که نمودار درصد حذف رنگ متیلن بلو در دو ساعت ابتدایی تابش فرابنفش شیب ملایمی داشت. اما در دو ساعت دوم تابش فرابنفش، دقیقه ۱۲۰ تا ۲۴۰، مقادیر  $k_1$  روند افزایشی دارند که نشان می‌دهد چنانچه لایه نازک دی اکسید تیتانیوم برای مدت زمان طولانی، بالای دو ساعت، تحت تابش فرابنفش قرار گیرد می‌تواند به عنوان یک فوتوکاتالیست خوب برای حذف رنگ متیلن بلو عمل کند.

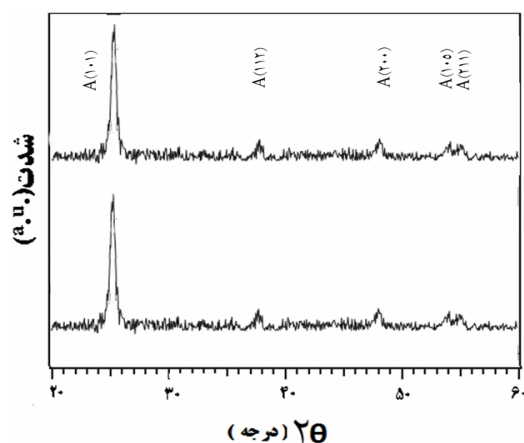
حال اگر مقادیر مختلف  $k_2$  که مربوط به ثابت سرعت واکنش تخریب برای نمونه دوم، پس از پلاسمادهی، می‌باشند را بررسی کنیم، می‌بینیم که؛ از زمان صفر تا دقیقه ۲۴۰ تابش فرابنفش مقادیر  $k_2$  روند افزایشی دارند. می‌توان گفت که بهبود بخشی پلاسمایی موجب افزایش سرعت واکنش تخریب متیلن بلو توسط لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم شده است. مقایسه متوسط ثابت سرعت تخریب پیش از پلاسمادهی و پس از آن نشان می‌دهد که؛ حضور گاز ترکیبی نیتروژن و اکسیژن باعث افزایش سرعت واکنش تخریب و بهبود بخشی خاصیت فوتوکاتالیستی شده





است. بنابراین می‌توان قاطعانه گفت که بهبود بخشی پلاسمایی بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم را موجب می‌شود.

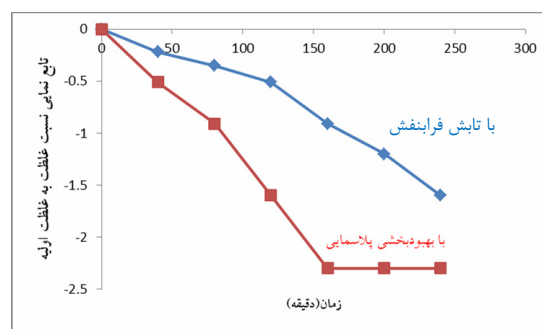
برای ارزیابی ساز و کار اثر گذاری بهبود بخشی پلاسمایی روی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم، ساختار کریستالی لایه‌ها را پس از انجام عملیات بهبود بخشی پلاسمایی، با استفاده از طرح پراش اشعه ایکس آنها مورد بررسی و بحث قرار می‌دهیم. نتایج پراش اشعه ایکس (XRD) پس از پلاسمادهی در شکل ۶ نشان داده شده است. در این شکل دیده می‌شود که فاز کریستالی ماده پس از انجام بهبود بخشی پلاسمایی هیچگونه تغییری ندارد. یعنی پلاسمای با وجود تأثیر گذاری زیادی که در خواص کاربردی ماده و برقراری یا شکست پیوندهای بین مولکول‌های ماده دارد فاز کریستالی ماده را حفظ می‌کند. در واقع می‌توان گفت پلاسمای خواص فیزیکی سطح را تغییر داده است اما در خواص شیمیایی آن هیچگونه تغییری اعمال نکرده است.



شکل ۶- تصویر پراش اشعه ایکس لایه‌های نازک پیش از بهبود بخشی پلاسمایی و پس از آن

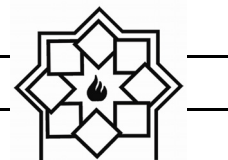
است بطوری که مقدار متوسط ثابت سرعت تخریب پس از پلاسمادهی، بیشتر از مقدار آن پیش از پلاسمادهی دیده می‌شود.

منحنی تابع نمایی نسبت غلظت به غلظت اولیه متیلن بلو در حضور لایه‌های نازک دی اکسید-تیتانیوم، پیش از پلاسمادهی و پس از آن، در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵- سرعت تخریب متیلن بلو در حضور لایه‌های نازک

در این شکل می‌بینیم که مقدار تابع نمایی نسبت غلظت‌ها در حالت اولیه پیش از پلاسمادهی، با افزایش زمان تابش فرابنفش با شیب ملایمی کاهش می‌یابد. علت این کاهش را می‌توان کاهش غلظت متیلن بلو با افزایش زمان تابش و کاهش تعداد مولکول‌های واکنش دهنده دانست. در حالت دوم که مربوط به نمونه مورد آزمایش با انجام عملیات بهبود بخشی پلاسمایی است، همین کاهش تابع نمایی غلظت را با افزایش زمان تابش می‌بینیم ولی در این مرحله، نمودار شیب تندتری دارد و در بازه زمانی کوتاه‌تری به کمینه مقدار خود می‌رسد و پس از آن تا پایان زمان تابش مقدار کمینه خود را حفظ می‌کند. از سوی دیگر مقدار کمینه تابع نمایی غلظت نسبت به غلظت اولیه، پس از بهبود بخشی پلاسمایی کمتر از مقدار آن پیش از بهبود بخشی پلاسمایی



#### ۴- نتیجه گیری

در بررسی های انجام شده برای نمونه هایی که تست فوتوکاتالیستی برای آنها انجام شده بود، دیده شد که؛ زمانی که نمونه تحت بهبود بخشی پلاسمایی قرار می گیرد غلظت محلول، در مدت زمان تابش UV کمتری به کمینه مقدار خود می رسد. این نشان می دهد که بهبود بخشی پلاسمایی خاصیت فوتوکاتالیستی  $TiO_2$  را بهبود بخشیده است. علت را می توان استفاده از پلاسمای نیتروژن با نسبت بیشتر در بهبود بخشی پلاسمایی دانست که موجب افزایش شکل گیری پیوندهای  $Ti-N$  و کاهش شکاف باند  $TiO_2$  می شود. چرا که تراز  $2p$  از نیتروژن جایگزین تراز  $2p$  از اکسیژن در شبکه  $TiO_2$  می شود و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش می یابد.

ارزیابی درصد حذف متیلن بلو ( $R\%$ ) یا همان بازده فعالیت فوتوکاتالیستی و محاسبه ی ثابت سرعت واکنش تخریب ( $k$ ) روش های دیگری بود که به بررسی دقیق تر تاثیر بهبود بخشی پلاسمایی بر خاصیت فوتوکاتالیستی لایه های نازک دی اکسید تیتانیوم کمک می کرد. دیده شد که؛ پس از بهبود بخشی پلاسمایی بازده فعالیت فوتوکاتالیستی بهتر شده و سرعت واکنش تخریب متیلن بلو توسط لایه های نازک دی اکسید تیتانیوم افزایش یافته است. پس می توان نتیجه گرفت که؛ با انجام بهبود بخشی پلاسمایی خاصیت فوتوکاتالیستی  $TiO_2$  بهبود یافته است. همچنین استفاده همزمان از دو پلاسمای متفاوت و بررسی تاثیر بهبود بخشی آنها از جمله نوآوری های مورد نظر در این پژوهش بود که در مقایسه با سایر پژوهش ها که با یک پلاسمای مشخص انجام شده است و یا پلاسماهای متفاوت در بازه های زمانی

یکی پس از دیگری برای نمونه اعمال شده است [۵-۶]  
متفاوت و نتایج بهتری به دست آمد.

#### مراجع

- [1] A. Fujishima, K. Honda, "Electrochemical photolysis of Water at a Semiconductor Electrode" nature, No 238, pp 37-38, 1972
- [2] S. Tanemura. etd, "Fabrication and characterization of anatase/rutile- $TiO_2$  thin films by magnetron sputtering: a review" science and technology of advanced materials, No 6, pp 11-17, 2011
- [3] S. M. E. Zakeri. etd, "A visible light driven doped  $TiO_2$  nanophotocatalyst: Preparation and characterization" international journal of nano dimension No5, pp 329-335, 2014
- [4] F. Lopez-huerta. etd, "Biocompatibility and Surface Properties of  $TiO_2$  Thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering" materials, No7, pp 4105-4117, 2014
- [5] Zh. Kuan-xiang. etd, "Hydrophilicity Difference of  $TiO_2$  Thin Films Induced by Different Plasmas" physics procedia, No32, pp 356-362, 2012



مهندسی اپتیک و لیزر ایران، ۱۳۹۰  
[۱۳] معرفتی، م، صفدریان، ف، برقی، س، "بررسی اثر  
دما و زمان بازپخت بر روی خواص مورفولوژیک  
فیلم نازک تانتالوم تهیه شده به روش کند و پاش  
مغناطیسی جریان مستقیم"، اولین همایش ملی  
نانومواد و نانو تکنولوژی، ۱۳۹۰

- [6] J. Han. etd, "Effect of plasma treatment on hydrophilic properties of TiO<sub>2</sub> thin films" surface & coatings technology No200,pp 4876-4878, 2006
- [7] But. E. V, etd. "Charactrisation of sputtered TiO<sub>2</sub> thin films", Scientific annals of "Alexandru Ioan cuza diniasi" university, No.11,pp.1-6, 2008
- [۸] رضوی، س، "بررسی حذف متیلن بلو با استفاده از نانوذرات اکسید تیتانیوم از محلول‌های آبی"، ششمین کنفرانس آب، پساب و پسماند، ۱۳۹۴
- [۹] [۹] بذرافشان، ا، کرد مصطفی پور، ف، "بررسی حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی"، مجله دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، سال چهارم، شماره ۴، ص ۵۲۳-۵۳۲، ۱۳۹۱
- [۱۰] حاجی آبادی، م، علی آبادی، م، "تجزیه فتوکاتالیستی متیلن بلو از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات اکسید تیتانیوم"، اولین کنفرانس بین‌المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی، ۱۳۹۱
- [۱۱] رضا زاده سفیده، م، نعمتی، ع، صادقیان، ز، قران نویس، م، "بررسی خواص اپتیکی، آبدوستی و اکسیداسیون نانو لایه‌های TiO<sub>2</sub> تهیه شده به روش Magnetron DC Sputtering"، هشتمین کنگره سرامیک ایران، ۱۳۹۰
- [۱۲] عموموها، م، خنطه زاده، م، الهی، س، سلیمانی، ش، "بررسی اثر دما بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه نازک دی اکسید تیتانیوم"، دومین همایش ملی