

بررسی تاثیر پارامتر ضخامت و افزودن دوپنت فلورور بر عملکرد

فتوکاتالیستی پوشش‌های تیتانیا

پریا شیخ، فرهاد گلستانی فرد^{*}، سعید رستگاری

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

* f.golestanifard@gmail.com

چکیده:

در پژوهش حاضر، سل تیتانیای خالص و سل‌های حاوی مقادیر مختلف عنصر فلورور به عنوان دوپن دوپن استفاده از پیش ماده آمونیوم فلوراید (NH_4F) به روشن سل ژل تهیه و پس از تعیین ضخامت بهینه بر روی زیرلاپهای شیشه (سودالایم) با روش غوطه‌وری اعمال شدند. نمونه‌های پوشش داده شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک و در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد کلسینیه شدند. به منظور سنجشی 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 فتوکاتالیستی پوشش‌ها، توانایی آن‌ها در تجزیه محلول متیلن بلو و رودامین B تحت تابش نور فرابنفش و مرئی اندازه گیری شد. نتایج آزمون‌ها نشان داد که پوشش‌های نانوساختار تیتانیا به ضخامت حدود ۳۰۱ نانومتر بر روی زیرلاپه شیشه تشکیل شدند. در نمونه دوپ شده با فلورور، انرژی نوار ممنوعه تیتانیا نسبت به تیتانیای خالص به صورت قابل ملاحظه‌ای کاهش نیافت اما تشکیل پوششی با یک ریزساختار بسیار بکواخت و با اندازه ذرات ریزتر موجب بهبود عملکرد فتوکاتالیستی این نمونه‌ها تحت تابش نور فرابنفش شد به طوری که میزان تجزیه محلول متیلن بلو در نمونه دوپ شده با فلورور به میزان ۵۵٪ بیشتر از نمونه تیتانیای خالص بود.

اطلاعات مقاله:

دربافت: ۱۵ اسفند ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۳ اردیبهشت ۱۳۹۸

کلید واژه:

تیتانیا، سل ژل، فتوکاتالیستی،
فلورور، تابش مرئی، فرابنفش

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

۱- مقدمه

تیتانیا از جمله مواد خودتمیزشونده فتوکاتالیست است که به منظور حذف آلاینده‌های آلی در محیط زیست مورد استفاده قرار گرفته و به علت خصوصیاتی از قبیل عملکرد فتوکاتالیستی مناسب، مقاومت در برابر خوردگی‌های



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 فلوئور از جمله دوپنټ‌هایی هستند که در اکثر موارد، عملکرد فوتوكاتالیستی 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 دوب پ شده با فلوئور با فاز آناتاز و بروکیت، توسط یه و همکارانش گزارش شد. این نانوذرات از طریق هیدرولیز تیتانیوم تترا ایزو پروپوکسید در یک محلول آمونیوم فلوئورید $(\text{NH}_4\text{F}) - \text{آب}$ سنتر شد. بررسی‌های انجام گرفته حاکی از آن بود که دوب تیتانیا با NH_4F ، فاز فعال آناتاز (از نظر عملکرد فوتوكاتالیستی) 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 دوب فلوئور انجام گرفت، سنتر نانوذرات تیتانیا دوب شده با F از طریق روش الکلیز 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 شبیه 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 روش‌هایی به کار گرفته شده به منظور دستیابی به این هدف، به نظر رسید که دوب تیتانیا با دوپنت غیر فلزی

در اثر تابش نور فرابنفش حاصل می‌شود. در پدیده فوتوكاتالیستی، 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^[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 نانوکریستاله به روش سل ژل و اعمال آن‌ها بر روی زیرلایه شیشه می‌توان سطوح شیشه‌ای با خاصیت خودتمیزشوندگی تهیه کرد که برای کاربرد در شیشه پنجره‌ها، آینه‌های ماشین یا ... مناسب باشند^[۵ و ۶]. پوشش‌های تیتانیای خالص تحت تابش نور فرابنفش، فعالیت فوتوكاتالیستی و فوق آب دوستی خوبی را از خود نشان می‌دهند اما در رابطه با استفاده کامل از طیف نوری خورشید برای کاربرد در شیشه‌های خودتمیزشونده، 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 فوتوكاتالیستی تیتانیا را بهبود بخشد. به منظور دستیابی به این هدف، روش‌های مختلفی استفاده شده است که در میان آن‌ها، دوب کردن تیتانیا با عناصر فلزی و نافلزی به عنوان بهترین و کارآمدترین روش برای افزایش فعالیت فوتوكاتالیستی



۰/۰۰۷۹) TBT (۱۲/۰ مول) به ۴/۱۲۵ میلی لیتر (۰/۰۱۲ مول) در یک بشر اضافه شد و بر روی یک همزن مغناطیسی قرار گرفت. در بشر دیگری مقدار ۲۰ میلی لیتر (۰/۳۴۳ مول) آب دی یونیزه اتانول خالص و ۰/۲ میلی لیتر (۰/۰۱۱ مول) آب دی یونیزه با یکدیگر مخلوط و به صورت قطره قطره به بشر اول اضافه شد. در پایان، هیدروکلریک اسید به منظور پایدارسازی سل تهیه شده به اندازه‌ای اضافه شد که pH سل به ۴/۵ برسد (معمولاً ۲-۳ قطره). همه مراحل ذکر شده در بالا با مقدار اتانول خالص کمتر (۱۰ میلی لیتر) نیز تکرار شد. به این صورت، سل‌های شفاف زرد رنگ تیتانیا خالص با ۲ غلاظت متفاوت تهیه و درون شیشه‌های تیره نگهداری شده و پس از ۲۴ ساعت پیرسازی در دمای اتاق، برای اعمال بر روی زیرلايه شیشه آماده شدند.

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

برای تهیه سل تیتانیا با دوپنت فلوئور، از آمونیوم فلوراید (NH_4F) به عنوان پیش ماده فلوئور استفاده شد. به این ترتیب که آمونیوم فلوراید با مقدار ۰/۰۲۶ گرم یعنی نسبت مولی F/Ti: ۰/۰۶ 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 استواتات اضافه شدند. در پایان به منظور پایدارسازی سل‌های تهیه شده، هیدروکلریک اسید به اندازه‌ای اضافه شد که pH سل‌ها به ۴/۵ برسد.

به منظور تهیه سل غلیظ تیتانیا حاوی دوپنت فلوئور به صورت همزمان نیز ۰/۰۲۶ گرم فلوئور به مخلوط آب دی یونیزه و اتانول خالص اضافه و پس از انحلال کامل، بقیه

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

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

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- آماده سازی زیرلايه

در پژوهش حاضر، قطعات مستطیل شکل شیشه سودالایم (لام) با ابعاد $40 \times 20 \times 1$ میلی متر به عنوان زیرلايه مورد استفاده قرار گرفت. شیشه‌ها با ابعاد ذکر شده با آب و الكل شستشو و به منظور چربی زدایی از سطح، با استون آتراسونیک شدند. پس از آن دوباره با آب و الكل 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 استواتات به مقدار ۱ میلی لیتر



در این پژوهه به منظور بررسی تاثیر ضخامت بر روی خواص مورد بررسی، افزایش دفاتر 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.

۵-۲- بررسی و شناسایی پوشش‌ها

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

آزمون فازی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه XRD با مدل Philips انجام شد. نمونه‌ها به دو صورت پودری و لایه نازک تهیه شدند. آزمون فازی و محاسبه اندازه بلورک‌ها توسط بررسی نتایج آزمون XRD بر روی نمونه‌های 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، λ طول موج اشعه ایکس و θ_B زاویه برآگ مربوط به پیک ناشی از پراش است.

۲-۵-۲- دستگاه اندازه‌گیری میزان بازتاب (DRS)

بررسی خواص نوری پوشش‌های تیتانیایی اعمال شده بر روی زیرلایه شیشه توسط آزمون DRS انجام گرفت. این آزمون بر اساس تاباندن نور به سطح یک ماده و اندازه‌گیری

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

۴-۲- اعمال پوشش با به کارگیری روش غوطه‌وری

پوشش دهی زیرلایه‌های شیشه با سل‌های تهیه شده، با استفاده از روش غوطه‌وری^۱ 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 و $1/32 \text{ mm/s}$ و 1 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 سرعت‌های ذکر شده بیرون کشیده شدند. به این ترتیب، نمونه‌های پوشش داده شده با سرعت مینیمم (1 mm/s) همراه با سل رقیق، S1، سرعت میکریم ($1/32 \text{ mm/s}$) همراه با سل غلیظ، S2، سرعت ماکریم ($1/32 \text{ mm/s}$) 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 نمونه‌ها 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 ماکریم انجام شد. نمونه‌ها 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.

¹ Dip coating



با توجه به اینکه $F(R_{\infty})$ با α متناسب است، در نتیجه می‌توان با جاگذاری $F(R_{\infty})hv^{1/2}$ در رابطه (3) ، $F(R_{\infty})hv$ را بر حسب hv رسم کرد و از این طریق با رسم خط مماس بر نقطه عطف منحنی، انرژی نوار ممنوعه تیتانیا را به دست آورده.

۳-۵-۲- بررسی ریزساختار پوشش‌ها

برای مشاهده مورفولوژی، ریزساختار و دانه بندی پوشش‌ها، VEGA\ TESCAN-LMU و میکروسکوپ الکترونی رویشی مدل MIRA3TESCAN-XMU استفاده شد.

۴-۵-۲- آزمون فوتوكاتالیستی تحت تابش

نور فرابنفش

به منظور انجام این آزمون، درون یک محفظه چوبی با پوشش ورقه آلومینیومی (برای جلوگیری از جذب نور در بدن‌ها)، ^۴ لامپ مهتابی ^۳ uv به عنوان منبع تابش فرابنفش استفاده شد. منابع نوری در فاصله مشخصی از سطح نمونه مورد بررسی (10 سانتی‌متر) قرار داده شدند. نمونه مورد بررسی نیز توسط یک گیره تعییه شده در بالای جعبه، درون ماده رنگی و روبه روی منابع تابش، بر روی یک همزن قرار گرفت.

در این آزمون، 55 میلی لیتر محلول متیلن بلو با غلظت $3ppm$ تهیه شد و درون محفظه فوتوكاتالیستی تعییه شده بر روی یک همزن قرار گرفت. هر یک از نمونه‌ها ابتدا به مدت 30 دقیقه در مقابل لامپ‌های uv قرار گرفت تا از نظر

میزان بازتاب پخشی و مقایسه با یک نمونه استاندارد (معمولًا 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 نور فرابنفش 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 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^۱ انجام گرفت که در ذیل آمده است:

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

در این رابطه، R_{∞} 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 آناتاز)، رابطه ضریب جذب (α) با فرکанс نور (v) به صورت زیر است:

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

در این رابطه عددی ثابت است. بر اساس رابطه (3) اگر αhv بر حسب hv رسم شود (نمودار تاچ^۲) و در نقطه عطف منحنی، خطی بر آن مماس شود، نقطه تقاطع این خط با محور E_g یا نوار ممنوعه را نشان خواهد داد.

¹ Kubelka-munk method

² Tauc plot

³ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

⁴ Fluorescent



قرار گرفت و سپس وارد محلول شد. از محلول رودامین، قبل و بعد از ورود نمونه، در بازه‌های زمانی یکسانی نمونه برداری 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

۱-۳- تعیین ضخامت بهینه پوشش‌های تیتانیا

در این قسمت برای تعیین ضخامت بهینه پوشش‌های تیتانیای اعمال شده بر روی زیرلايه شیشه به عنوان یکی از پارامترهای پوشش‌دهی، غلظت سل تیتانیا و سرعت اعمال آن بر روی زیرلايه شیشه با استفاده از روش پوشش دهی غوطه وری تغییر داده شد. به این ترتیب، نمونه‌های پوشش داده شده با سرعت مینیمم (1mm/s) همراه با سل رقیق، $S1$ ، سرعت مینیمم همراه با سل غلیظ، $S2$ ، سرعت ماقزیمم ($1/\text{۳۲mm/s}$) همراه با سل غلیظ، $S3$ و نمونه ۲ بار پوشش داده شده با ۲ مرحله کلسیناسیون، $S4$ نامگذاری شدند. افزایش غلظت سل و سرعت پوشش دهی منجر به افزایش ضخامت پوشش‌های اعمال شده گشت^[۹]. از آنجا که در تحقیق حاضر هدف، بررسی خاصیت فوتوكاتالیستی و دستیابی به میزان بهینه این خاصیت می‌باشد در نتیجه عملکرد فوتوكاتالیستی نمونه‌های پوشش داده شده با ضخامت‌های مختلف بررسی شد.

عملکرد فوتوكاتالیستی (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 آلاندہ بر حسب زمان گزارش شد.

۵- آزمون فوتوكاتالیستی تحت تابش نور مرئی

آزمون تحت تابش نور مرئی، درون محفظه فوتوكاتالیستی تعییه شده انجام شد. در این آزمون، منابع نوری مورد استفاده ۲ لامپ زنون 100 W بود که در فاصله 10 cm سانتی‌متر از نمونه قرار داشتند. نمونه مورد بررسی نیز توسط یک گیره تعییه شده در بالای جعبه، درون ماده رنگی و روبه روی منابع تابش، بر روی یک همزن قرار گرفت. در این آزمون، 55 میلی لیتر محلول رودامین B با غلظت 3 ppm به عنوان آلاندہ آلی مورد استفاده قرار گرفت. به منظور فیلتر کردن اشعه فرابنفش ساطع شده از لامپ‌های زنون، محلول 2 مولار سدیم نیتریت تهییه 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. هر یک از نمونه‌ها ابتدا به مدت 30 دقیقه در مقابل لامپ‌های زنون



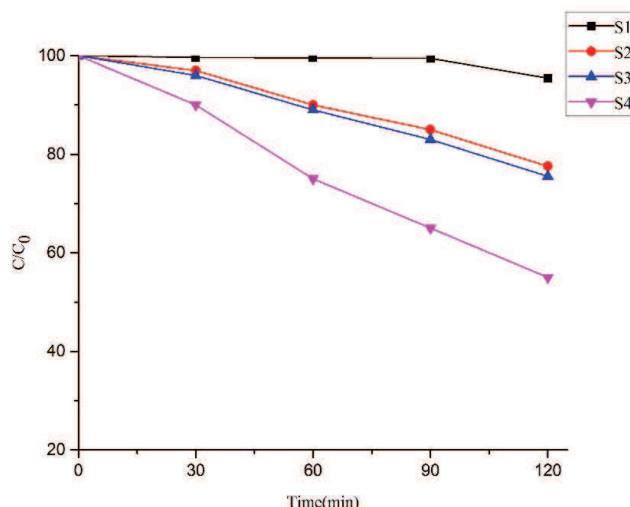
پدیده را می‌توان به این صورت بیان کرد که با افزایش ضخامت نمونه‌ها تا یک حد مشخص، مقدار تیتانیا موجود بر روی سطح و در نتیجه مقدار ماده فوتوکاتالیست افزایش می‌یابد بنابراین خاصیت فوتوکاتالیستی این پوشش‌ها افزایش می‌یابد [۱۲]. از این رو نمونه‌ی دارای بیشترین ضخامت یعنی S4 به عنوان نمونه‌ای با بالاترین عملکرد 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 ($1/۳۲ \text{ mm/s}$) 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 پژوهه حاضر قرار گرفت.

۲-۳-۱- 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، $4/۵۵\%$ ، $22/43\%$ ، $24/48\%$ و 45% می‌باشد. همان طور که مشاهده می‌شود افزایش ضخامت پوشش‌ها موجب بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش‌ها گردید. یکی از علل این

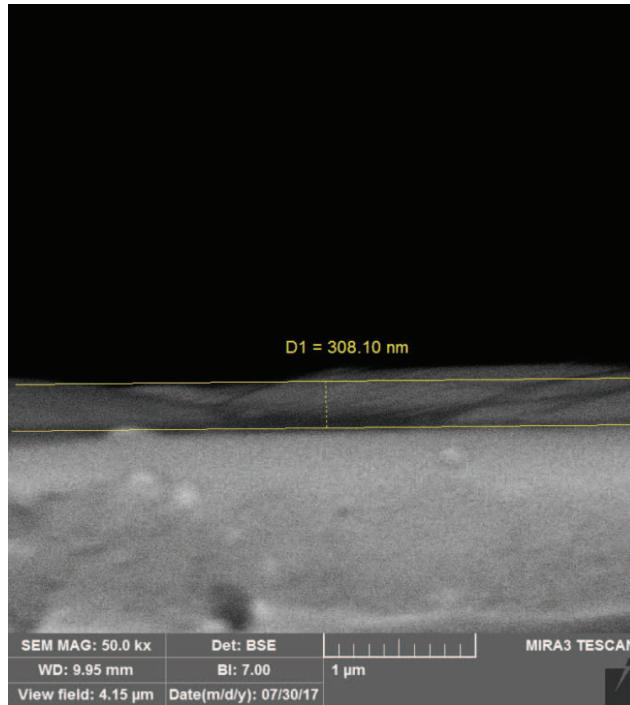
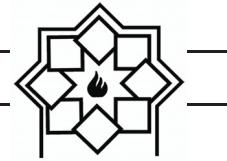


شکل ۱- مقایسه عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش‌های تیتانیای خالص با ضخامت‌های مختلف تحت تابش فرابنفش

۳-۱- بررسی ریزساختار پوشش تیتانیا با ضخامت بهینه

برای تعیین ضخامت نمونه پوشش داده شده با پارامترهای بهینه

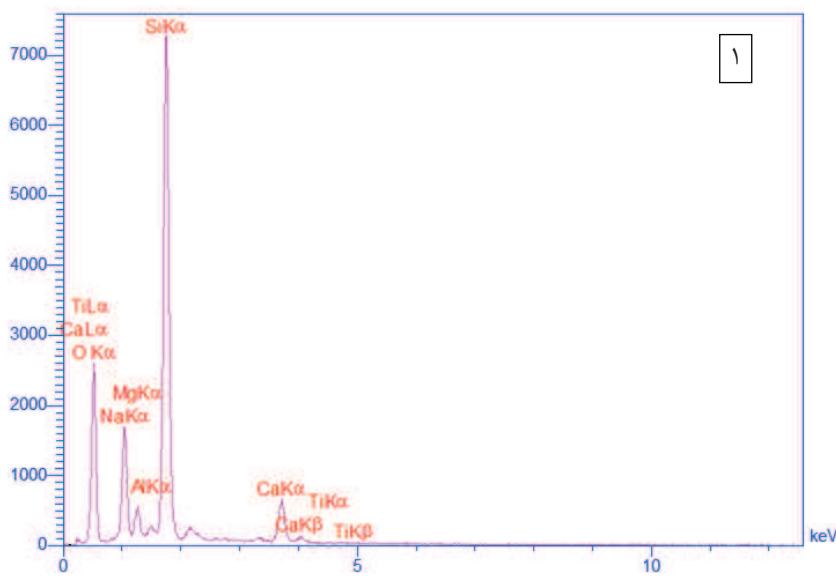
(S3) از سطح مقطع نمونه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی رویشی تصویر گرفته شد که در شکل ۲ آورده شده است.



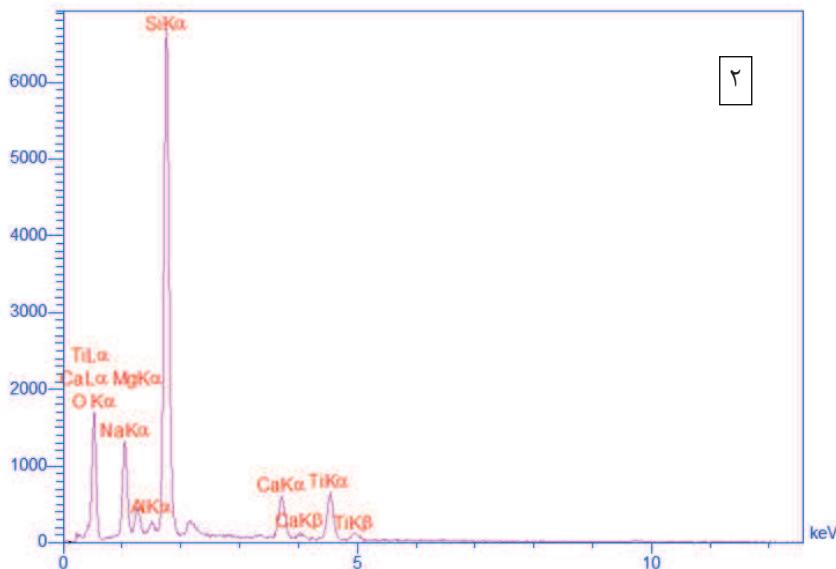
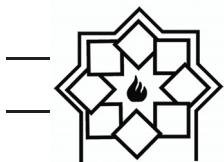
شکل ۲- تصویر FESEM نمونه پوشش داده شده با تیتانیای خالص

باشد، از قسمت‌های مشخص شده به عنوان زیرلايه 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 زیرلايه شیشه حدودا ۳۰۸ نانومتر تعیین گردید. به منظور حصول اطمینان از اینکه قسمت مشخص شده در تصویر لزوما پوشش تیتانیا



شکل ۳- آنالیز EDS از سطح زیرلايه شیشه



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

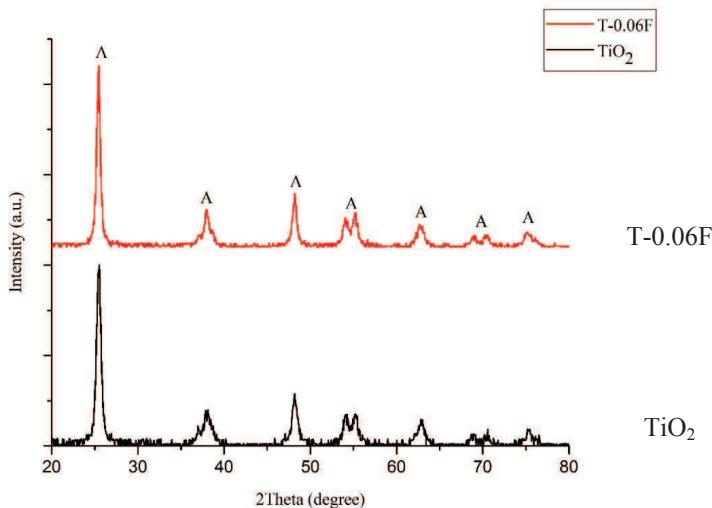
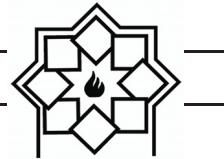
آناتاز به عنوان فاز اصلی شناسایی شد. از مقابسه الگوهای پراش پرتو ایکس در شکل ۵ می‌توان نتیجه گرفت که مقدار فاز آناتاز تشکیل شده با افزودن دوپنت فلوئور افزایش یافت زیرا الگوی پراش تیتانیای دوب پ شده با فلوئور در مقابسه با تیتانیای خالص دارای پیک‌های آناتاز باریک تر باشد بیشتر می‌باشد که این موضوع در مقادیر یکسان پودر تیتانیا آنالیز شده تحت پراش پرتو ایکس حاکی از مقدار بیشتر فاز آناتاز در تیتانیای دوب شده با فلوئور می‌باشد. اندازه تقریبی بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر مشخص شد. به طوری که مقادیر محاسبه شده برای تیتانیای خالص و دوب شده با فلوئور ($T_{-0.06F}$) به ترتیب $20/7$ و 14 نانومتر گزارش شد. روند گزارش شده حاکی از آن است که افزودن دوپنت فلوئور 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 ظاهرا پوشش قرار دارد، پیک تیتانیوم ظاهر شده است که می‌توان نتیجه گرفت در این منطقه پوشش تیتانیا توانسته روی سطح شیشه قرار بگیرد.

۴-۳- بررسی اثر افزودن فلوئور بر ترکیب فازی تیتانیا

بررسی فازی پودرهای تهیه شده با استفاده از آزمون XRD انجام گرفت. نمودارهای پراش اشعه ایکس پودرهای تیتانیای خالص و دوب شده با فلوئور ($T_{-0.06F}$) (عدد درج شده در کنار N نسبت مولی F/Ti را نشان می‌دهد). کلسینه شده در دمای 500 درجه سانتیگراد در شکل ۵ نشان داده شده است.

بررسی‌های فازی در پودر تیتانیای دوب شده با فلوئور حاکی از آن بود که در همه‌ی نمونه‌ها ساختار بلوری مشاهده و

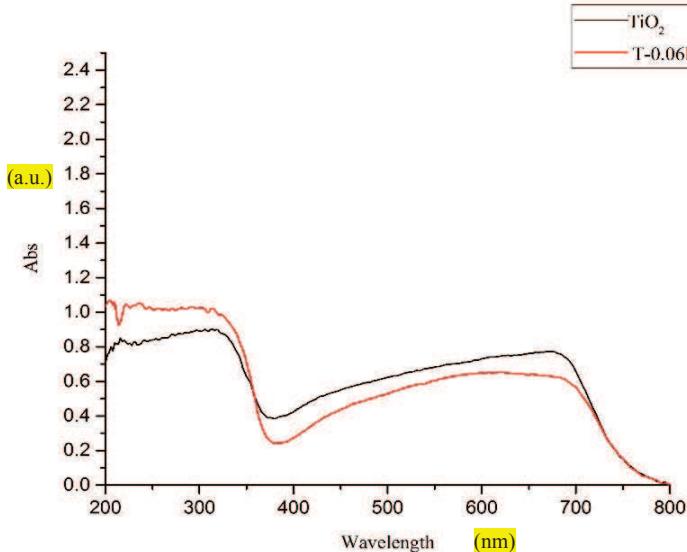


شکل ۵- الگوهای پراش ایکس پودرهای TiO_2 و TiO_2 دوب شده توسط F

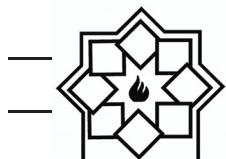
شده با فلورور (T- 0.06F) توسط آزمون DRS مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج آزمون DRS برای نمونه تیتانیای خالص و دوب شده با فلورور به صورت محورهای جذب برحسب طول موج در شکل ۶ آورده شده است.

۳-۵- بررسی اثر دوپینت فلورور بر لبه جذب و نوار منوعه تیتانیا

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

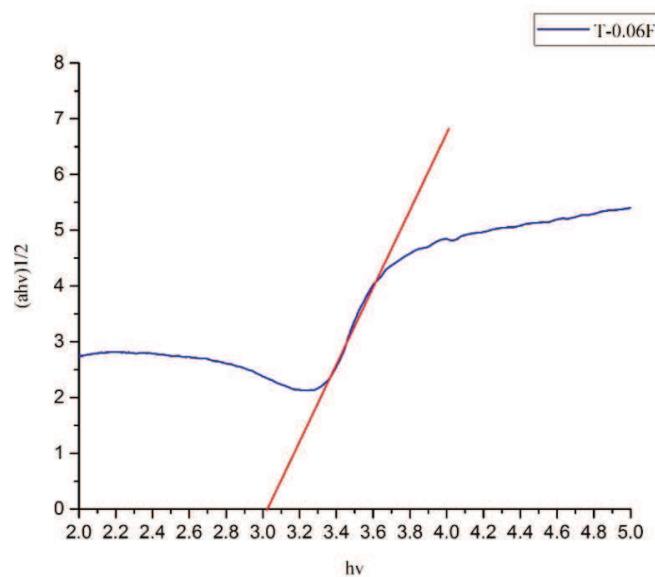
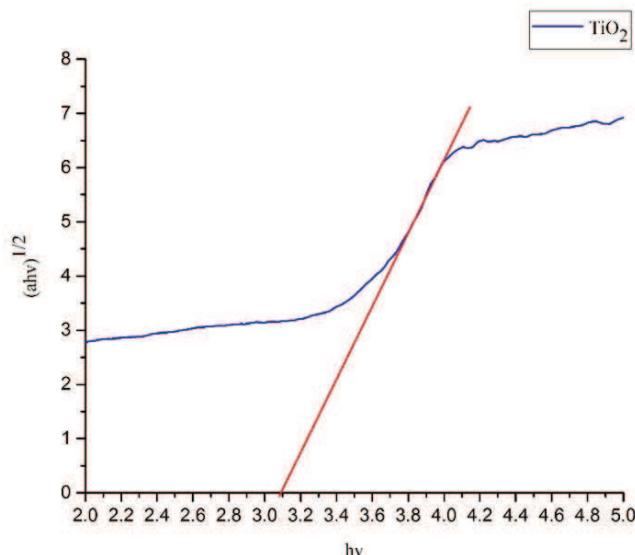


شکل ۶- طیف جذب تیتانیای خالص و دوب شده با فلورور



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 فلوئور در شکل ۷ آمده است.

با بررسی طیف جذب نمونه‌ها و مقایسه آن‌ها با یکدیگر مشاهده شد که با افزودن دوپن特 فلوئور، لبه جذب تیتانیا به سمت محدوده مرئی جایه جا شد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزودن فلوئور 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 فلوئور

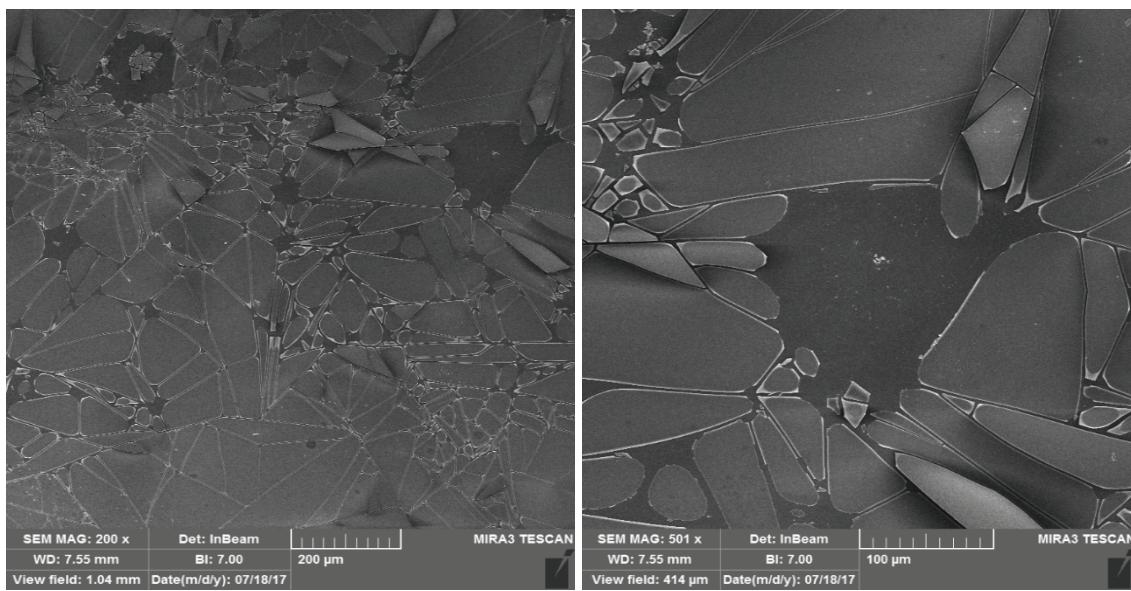


موجب ایجاد تعدادی سطوح انرژی مجزا در باند ممنوعه تیتانیا و در نتیجه افزایش میزان جذب در منطقه نور مرئی شود [۱۳].

۳-۶- تاثیر حضور فلوئور بر مورفولوژی سطح پوشش‌های تیتانیا

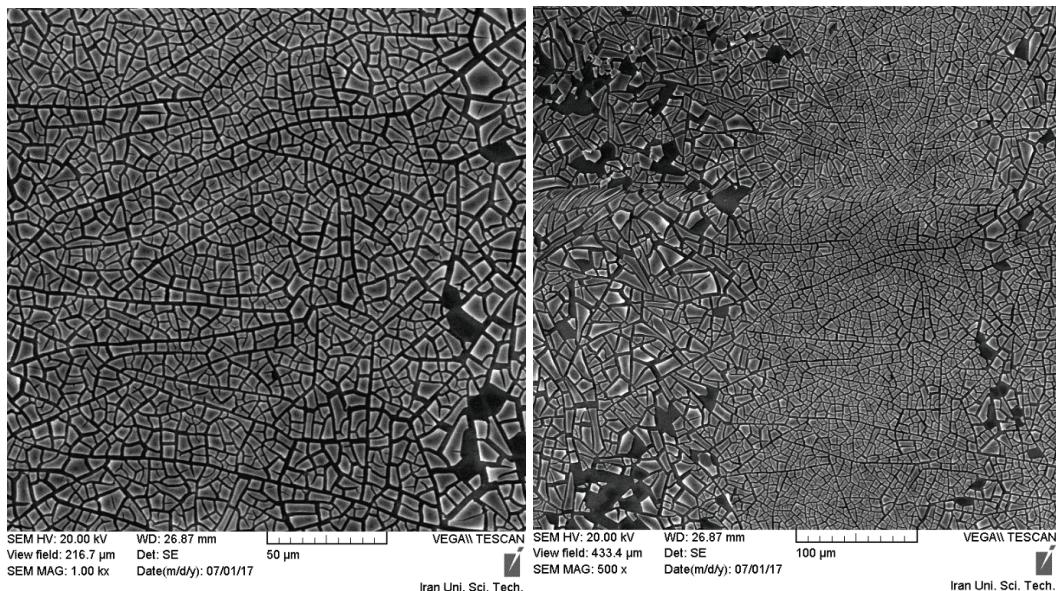
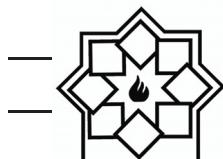
شکل‌های ۸ و ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش‌های TiO_2 و $Ti-0.6F$ را در بزرگنمایی‌های ۲۰۰ و ۵۰۰ برابر نشان می‌دهد.

همان طور که مشاهده می‌شود پوشش تیتانیا دوپ شده با فلوئور دارای ریزساختار بسیار یکنواختی بوده و ابعاد جزایر پوشش و همچنین فاصله آن‌ها نسبت به یکدیگر، در مقایسه با تیتانیای خالص بسیار کمتر است. همچنین مناطقی از پوشش که دچار ریختگی شده‌اند به ندرت دیده می‌شود. ساختار یکنواخت و همگن پوشش در این نمونه‌ها تاثیر مناسبی بر عملکرد فتوکاتالیستی تیتانیا خواهد داشت.



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

با توجه به شکل ۷ مشاهده می‌شود که خطوط مماس بر نقاط عطف نمودار تاج نمونه تیتانیای دوپ شده با فلوئور ($Ti-0.6F$)، محور افقی را در نقطه ۳ الکترون ولت قطع کرده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اعداد به دست آمده از نمودارهای تاج که انرژی نوار ممنوعه تیتانیای خالص و دوپ شده را نشان می‌دهند، با نتایج به دست آمده از نمودارهای جذب همخوانی داشته و نشان می‌دهند افزودن فلوئور به تیتانیا به مقدار بسیار اندکی منجر به کاهش پهنای نوار ممنوعه و افزایش جذب در منطقه مرئی می‌گردد. هنگام دوپ کردن فلوئور در ساختار تیتانیا، برای جبران بار ناشی از جایگزینی یون‌های F^- با یون‌های O_2^- در شبکه تیتانیا، Ti_3^{+} به Ti_4^{+} تبدیل می‌شود. همچنین به علت جایگزینی گروه‌های OH سطحی، میزان تشکیل جاهای خالی اکسیژن (مراکز F⁺ و O₂⁻) نیز افزایش می‌یابد. در واقع دوپ کردن فلوئور در ساختار تیتانیا می‌تواند به صورت غیرمستقیم (تشکیل یون‌های Ti₃⁺ و جاهای خالی اکسیژن)



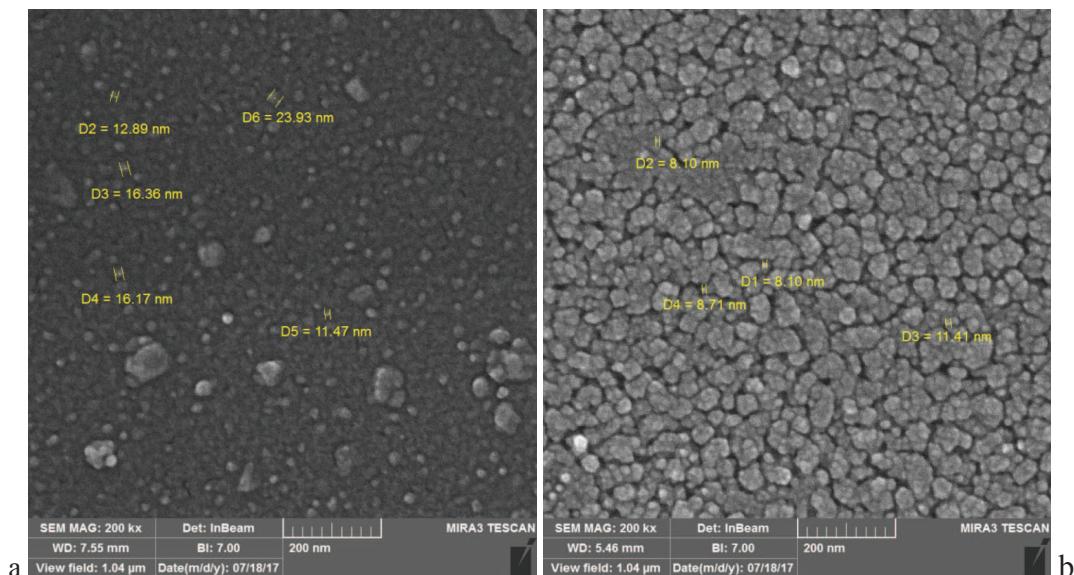
شکل ۹- تصاویر SEM پوشش تیتانیا دوپ شده با فلوئور در دو بزرگنمایی ۲۰۰ و ۵۰۰ برابر

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

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

۷-۳- تاثیر حضور فلوئور 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 فلوئور

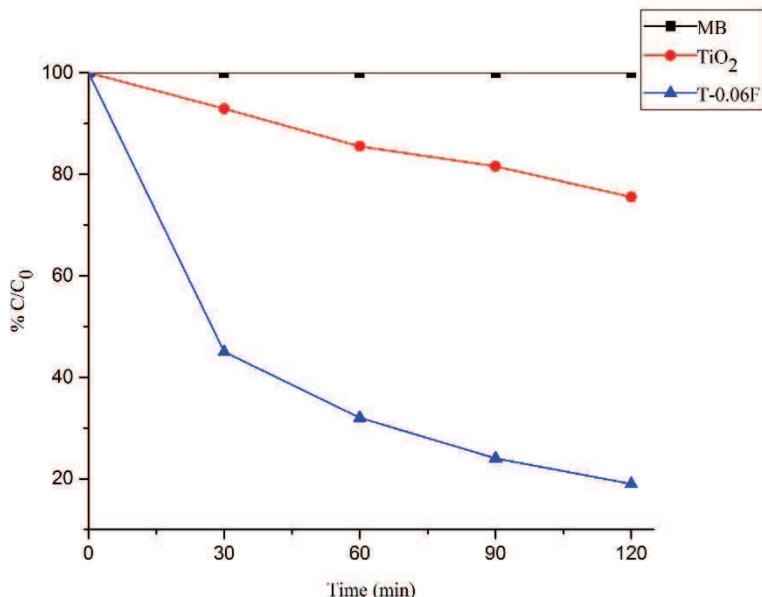


سانتی متر با ضخامت ۳۰۰ نانومتر با استفاده از سل‌های $\text{TiO}_2/\text{Ti} = 0.06$ پوشش داده شده و در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شدند و میزان تجزیه نوری متیلن بلو توسط آن‌ها پس از ۱۲۰ دقیقه تابش نور فرابنفش اندازه‌گیری و گزارش شد. نتایج آزمون فتوکاتالیستی برای این نمونه‌ها در شکل ۱۱ آمده است.

۸-۳-۱- بررسی اثر افزودن دوپنت فلوئور بر خواص فتوکاتالیستی TiO_2

۸-۳-۲- بررسی اثر دوپنت فلوئور بر خواص فتوکاتالیستی TiO_2 تحت تابش نور فرابنفش

برای بررسی تاثیر افزودن فلوئور بر خاصیت فتوکاتالیستی TiO_2 ، نمونه‌های شیشه با ابعاد $2 \times 4 \times 4$ میلی‌متری در فرماندهی TiO_2 و $\text{TiO}_2/\text{Ti} = 0.06$ در فرمول $\text{TiO}_2 - \text{MB}$ در فرآیند پوشش کارخانه‌ای تهییق شدند. نتایج آزمون فتوکاتالیستی برای این نمونه‌ها در شکل ۱۱ آمده است.



شکل ۱۱- مقایسه عملکرد فتوکاتالیستی TiO_2 و دوب شده با فلوئور تحت تابش نور فرابنفش (عدد درج شده در کنار فلوئور در فرمول، نسبت مولی آن نسبت به Ti را نشان می‌دهد).

نتیجه عملکرد فتوکاتالیستی TiO_2 با افزودن فلوئور می‌تواند بهبود یابد. همچنین تصاویر SEM پوشش TiO_2 دوب شده با فلوئور نشان دهنده یک پوشش تقریباً یکنواخت بود طوری که در مقایسه با پوشش TiO_2 خالص مناطق دارای ترک و بدون پوشش به میزان کمتری در آن دیده می‌شد. این یکنواختی موجب می‌گردد تا سطح بیشتری بتواند در واکنش‌های فتوکاتالیستی درگیر شده و عملکرد فتوکاتالیستی بهبود یابد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن فلوئور، عملکرد فتوکاتالیستی TiO_2 تحت تابش نور فرابنفش به صورت چشمگیری افزایش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به ریزدانه شدن ذرات TiO_2 با افزودن دوپنت فلوئور نسبت داد. با توجه به تصویر میکروسکوپی پوشش دوب شده با فلوئور در شکل ۱۰ و مقایسه آن با TiO_2 خالص مشاهده شد با افزودن دوپنت، ذرات ریز شده و سطح مخصوص افزایش یافت. در



قوی هستند، گروههای $\text{Ti}-\text{F}$ 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 سوپراکسید کاهش دهند [۱۵].

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

جدول ۱ - میزان تجزیه متیلن بلو تحت تابش نور فرابنفش توسط نمونه‌های تیتانیای خالص و دوب پ شده با فلورور

نمونه	تجزیه متیلن بلو (%)
TiO_2	۲۴
$\text{T}-0.06\text{F}$	۸۰

با توجه به شکل ۱۲، نمونه تیتانیا با دوب پنت فلورور تحت تابش نور مرئی عملکرد فوتوكاتالیستی 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 فلورور 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 دوب شده با فلورور، ذرات آگلومره شده بیشتری در مقایسه با تیتانیای خالص مشاهده می‌شود. آگلومره شدن ذرات موجب کاهش سطح مخصوص و در نتیجه افت عملکرد فوتوكاتالیستی در این نمونه‌ها می‌شود.

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

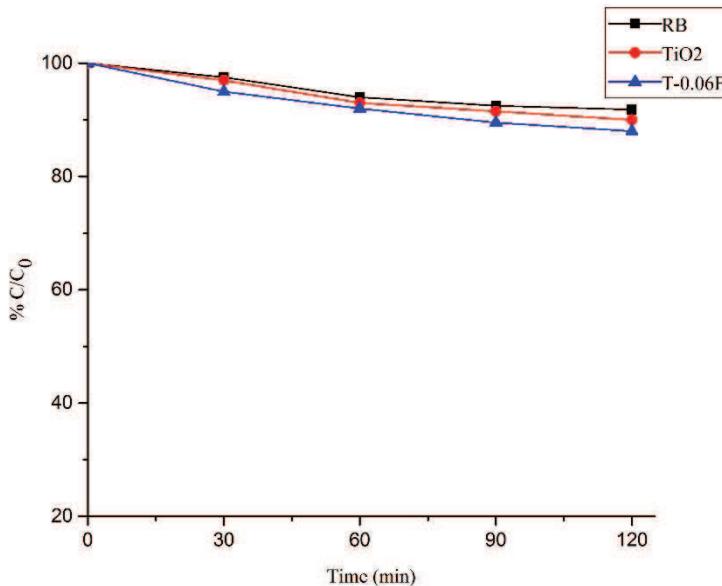
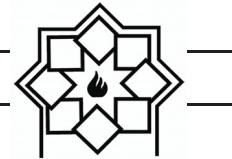
جاهاي خالي اکسیژن ایجاد شده در اثر چایگزینی یون‌های فلورور با یون‌های O^{2-} در ساختار تیتانیا نیز می‌توانند اکسیژن به عنوان مکان‌های فعال جدید برای احیا O_2 و تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید که مسئول تجزیه فتوکاتالیستی آلینده‌های آلی هستند عمل کنند [۱۶]. همچنین از آنجا که یون‌های F^- دارای الکترون گاتیویته

جدول ۱ - میزان تجزیه متیلن بلو تحت تابش نور فرابنفش توسط نمونه‌های تیتانیای خالص و دوب پ شده با فلورور

در بین تصاویر میکروسکوپی به دست آمده از نمونه‌های دوب شده، تیتانیای دوب شده با فلورور دارای همگن ترین 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 فوتوكاتالیستی این نمونه‌ها تحت تابش نور فرابنفش مطلوب‌تر می‌باشد.

۳-۲-۸-۳-بررسی اثر دوب پنت فلورور بر خواص فوتوكاتالیستی تیتانیا تحت تابش نور مرئی

به منظور بررسی تاثیر افزودن فلورور بر خاصیت فوتوكاتالیستی تیتانیا تحت تابش نور مرئی، نمونه‌ها مشابه به شرایط آزمون فوتوكاتالیستی 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 فوتوكاتالیستی برای این نمونه‌ها در شکل ۱۲ آمده است.



شکل ۱۲ - مقایسه عملکرد فوتوكاتالیستی تیتانیای خالص و دوب شده با فلورور تحت تابش نور مرئی (عدد درج شده در کنار فلورور در فرمول، نسبت مولی آن نسبت به Ti را نشان می دهد).

جدول ۲ - میزان تجزیه رودامین B تحت تابش نور مرئی توسط نمونه های تیتانیای خالص و دوب شده با فلورور

نمونه	تجزیه رودامین B (%)
TiO ₂	۱۰
T-0.06F	۱۲

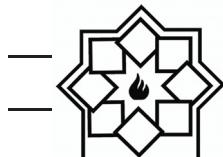
فوتوکاتالیستی تیتانیا تحت تابش نور مرئی ایجاد نکرد اما عملکرد فوتوكاتالیستی تحت تابش نور فرابنفش را به صورت قابل توجهی بهبود بخشید به طوری که در میان تمام پوشش های تیتانیای خالص و دوب شده با هریک از عناصر دوپنت، تیتانیای دوب شده با فلورور بالاترین عملکرد فوتوكاتالیستی تحت تابش نور فرابنفش را داشت.

مراجع

- [1] Cedillo-González, E.I., et al., "Self-cleaning glass prepared from a commercial TiO₂ nano-dispersion and its photocatalytic performance under

۴- نتیجه گیری

با تغییر پارامترهای پوشش دهی از جمله غلظت سل اعمال شده بر روی زیر لایه ها و سرعت پوشش دهی غوطه وری، پوشش های تیتانیا با ضخامت های مختلف بر روی زیر لایه شیشه ایجاد شد و ضخامت ماکریم (۳۰۸ نانومتر) به عنوان ضخامت بهینه از نظر عملکرد فوتوكاتالیستی تعیین شد. با افزایش ضخامت پوشش، مقدار تیتانیا موجود بر روی سطح و در نتیجه مقدار ماده فوتوكاتالیست افزایش می یابد بنابراین خاصیت فوتوكاتالیستی این پوشش ها افزایش می یابد. همچنین افزودن دوپنت فلورور 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 TiCl₄". *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 TiO₂ 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 TiO₂". *Applied Surface Science*, 319: p. 107-112, 2014.
- [15] Yang, G., et al., "Enhanced visible-light activity of FN co-doped TiO₂ nanocrystals via nonmetal impurity, Ti³⁺ ions and oxygen vacancies". *Applied Surface Science*, p. 135-142, 2013.
- [2] common anthropogenic and atmospheric factors". *Building and Environment*, 71: p. 7-14, 2014.
- [3] Varshney, G., et al., "Nanoscale TiO₂ films and their application in remediation of organic pollutants". *Coordination Chemistry Reviews*, 306: p. 43-6, 2016.
- [4] Murugan, K., et al., "Synthesis, characterization and demonstration of self-cleaning TiO₂ coatings on glass and glazed ceramic tiles". *Progress in Organic Coatings*, 76(12): p. 1756-1760, 2013.
- [5] Alireza Khataee, G. A. M., "Nanostructured Titanium Dioxide Materials", Singapore: World Scientific, p.71-86, 2012.
- [6] Park, J.-Y., et al., "Fabrication and characterization of metal-doped TiO₂ nanofibers for photocatalytic reactions". *Materials Letters*, 97: p. 64-66, 2013.
- [7] Danish, M., et al., "Optimization and comparative evaluation of optical and photocatalytic properties of TiO₂ thin films prepared via sol-gel method". *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(5): p. 557-562, 2015.
- [8] Wang, Y., et al., "Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material". *Journal of environmental sciences*, 26(11): p. 2139-2177, 2014.
- [9] 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.
- [10] 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,