فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۷، شماره‌ی ۴، زمستان ۱۳۹۷

بررسی تاثیر پارامتر ضخامت و افزودن دوپنت فلوئور 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، فلوئور، تابش مرئی، فرابنفش

چکیده:

در پژوهش حاضر، سل تیتانیای خالص و سل‌های حاوی مقادیر مختلف عنصر فلوئور 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 اندازه گیری شد. نتایج آزمون‌ها نشان داد که پوشش‌های نانوساختار تیتانیا به ضخامت حدود ۳۰۸ نانومتر بر روی زیرلایه شیشه تشکیل شدند. در نمونه دوپ شده با فلوئور، 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 فلوئور به میزان ۵۶ ٪ بیشتر از نمونه تیتانیای خالص بود.

۱- مقدمه

تیتانیا از جمله مواد خودتمیزشونده فوتوکاتالیست است که به منظور حذف آلاینده‌های آلی در محیط زیست مورد استفاده قرار گرفته و به علت خصوصیاتی از قبیل عملکرد فوتوکاتالیستی مناسب، مقاومت در برابر خوردگی‌های شیمیایی و زیست سازگاری بالا، در کاربردهای خودتمیزشوندگی 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 خودتمیزشوندگی که در تیتانیا اتفاق می‌افتد، در نتیجه‌ی اثر همزمان دو پدیده فوتوکاتالیستی و فوق آبدوستی ایجاد شده

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.2.2]

در اثـر تـابش نـور فـرابنفش حاصـل مـی‌شـود. در پدیـده فوتوکاتالیستی، آلاینده‌های جذب شده بر روی سطح تیتانیـا، با تابش نور فرابنفش، ایجاد جفـت الکتـرون حفـره و تولیـد رادیکال‌های فعال، تجزیه شده و در اثر وجـود پدیـده فـوق آبدوستی سطح، با جریان آب شـسته شـده و از روی سـطح پاک می شوند. این مسئله در کاهش هزینه‌هـای نگـه داری سطوح بـا پوشـش‌هـای خـود تمیـز شـونده، تـأثیر بـسزایی دارد[۳و۴].

در میان روش‌های گوناگون برای تهیه پوشش‌هـای تیتانیـا، روش سـل ژل بـه علـت توانـایی کنتـرل میکروسـاختار پوشش‌ها، سرعت بالا، تنوع در پیش ماده‌های شیمیایی و ... مورد توجه بیشتری قـرار گرفتـه اسـت. از ایـن رو بـا تهیـه پوشش‌های تیتانیای نانوکریستاله به روش سل ژل و اعمـال آن‌ها بر روی زیرلایه شیشه می‌توان سـطوح شیـشه ای بـا خاصیت خودتمیزشوندگی تهیـه کـرد کـه بـرای کـاربرد در شیشه پنجره‌ها، آینه‌های ماشین یا ... مناسب باشند[۵ و ۶].

پوشش‌های تیتانیـای خـالص تحـت تـابش نـور فـرابنفش، فعالیت فوتوکاتالیستی و فوق آب دوسـتی خـوبی را از خـود نشان می‌دهند اما در رابطه با استفاده کامل از طیـف نـوری خورشید برای کاربرد در شیشه‌های خودتمیزشونده، با مشکل مواجه هستند. از این رو لازم است با گسترش آستانه جـذب تیتانیا از منطقه فرابنفش به منطقه مرئی و کـاهش سـرعت ترکیب مجدد جفت الکترون- حفره، کـارایی فوتوکاتالیـستی تیتانیا را بهبود بخشید. به منظـور دسـتیابی بـه ایـن هـدف، روش‌های مختلفی استفاده شده اسـت کـه در میـان آن‌هـا، دوپ کردن تیتانیا با عناصر فلزی و نافلزی به عنوان بهترین و کارآمدترین روش بـرای افـزایش فعالیـت فوتوکاتالیـستی تیتانیا تحت نور مرئی می‌باشد[۷ و ۸].

براساس مطالعات انجام گرفته در سال‌هـای اخیـر، مـشاهده شده است که در میان عناصر غیر فلزی که به عنوان دوپنت اسـتفاده مـی‌شـوند، دو عنـصر نیتـروژن و فلوئـور از جملـه دوپنت‌هایی هستند که در اکثر موارد، عملکرد فوتوکاتالیستی تیتانیا تحت تابش نور مرئی و فرابنفش را بـه صـورت قابـل توجهی بهبود می‌بخشند. در ادامـه بـه تعـدادی از مطالعـات انجام گرفته در این زمینه می‌پردازیم.

برای نخستین بار، نانوذرات تیتانیای دوپ شده بـا فلوئـور بـا فاز آناتاز و بروکیت، توسط یه و همکارانش گزارش شد. این نانو ذرات از طریق هیدرولیز تیتانیوم تترا ایزو پروپوکـسید در یک محلـول آمونیـوم فلوئوریـد (NH_4F)– آب سـنتز شـد. بررسی‌های انجام گرفته حاکی از آن بود که دوپ تیتانیـا بـا NH_4F، فاز فعال آناتاز (از نظر عملکرد فوتوکاتالیستی) را تـا دماهای کلسیناسیون بالا تثبیت می‌کند و میـزان بلـورینگی بالایی را برای افزایش تولید حامل‌های بار ایجاد شده بر اثـر نور، تضمین می‌کند [۹ و ۱۰]. از جمله پژوهش‌های دیگری که در رابطه با دوپ فلوئـور انجـام گرفـت، سـنتز نـانوذرات تیتانیا دوپ شـده بـا F از طریـق روش الکلیـز $TiCl_4$ بـود. هدف از این پژوهش، افزایش دمای پایـداری فـاز آناتـاز بـه منظور استفاده از آن در کاربردهای دما بالا بـود. زیـرا آناتـاز خالص، یک فاز شبه پایدار است و تمایل دارد تحت حـرارت بیش از ۵۰۰ درجه سانتیگراد به ساختار روتایل تبـدیل شـود .تا کنون تلاش‌های تحقیقاتی بـسیاری بـه منظـور افـزایش دمای پایداری ساختار آناتـاز انجـام گرفتـه اسـت. در میـان روش‌های به کار گرفته شـده بـه منظـور دسـتیابی بـه ایـن هدف، به نظر رسید که دوپ تیتانیـا بـا دوپنـت غیـر فلـزی

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.2.2]

فلوئور، بهترین بازده را داشت چرا کـه بـه طـور مثـال، دوپ تیتانیا با عناصر فلزی، معمولا در دماهـای بـالا، اکـسیدهای فلزی را به تیتانیا معرفی می‌کرد. بسیاری از دوپنت‌های غیر فلزی نیز برای دستیابی به این هدف (افزایش دمای پایداری ساختار آناتاز تا ۹۰۰درجه 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 ضـخامت پوشـش تیتانیـا اعمـال شـده روی زیرلایـه شیـشه بـر عملکـرد فوتوکاتالیستی آن تحت تابش نور مرئـی و نـور فـرابنفش و همچنین بررسی تاثیر افزودن دوپنت فلوئور به عنـوان یـک دوپنت غیرفلزی بـر عملکـرد فوتوکاتالیـستی پوشـش‌هـای تیتانیا تحت هر دو تابش مذکور می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- آماده سازی زیرلایه

در پژوهش حاضر، قطعات مستطیل شکل شیـشه سـودالایم (لام) با ابعاد ۴۰×۲۰×۱ میلی متر به عنوان زیـر لایـه مـورد استفاده قرار گرفت. شیشه‌ها با ابعاد ذکر شده با آب و الکـل شستـشو و بـه منظـور چربـی زدایـی از سـطح، بـا اسـتون آلتراسونیک شدند. پس از آن دوبـاره بـا آب و الکـل شـسته شده و پس از خشک شدن آماده پوشش دهی گشتند.

۲-۲- مراحل آماده سـازی سـل تیتانیـا خالص

در آماده سازی سل تیتانیا خالص، تترا بوتیـل اوروتوتیتانـات (TBT) به عنوان پیش ماده تیتانیا مورد استفاده قرار گرفـت، به این صورت که ابتدا اتیل استو استات به مقدار ۱میلی‌لیتـر (۰/۰۰۷۹ مول) به ۴/۱۲۵ میلی لیتر (۰/۰۱۲ مول) TBT در یک بشر اضافه شد و بر روی یک همـزن مغناطیـسی قـرار گرفت. در بشر دیگری مقدار ۲۰ میلـی لیتـر (۰/۳۴۳ مـول) اتانول خالص و ۰/۲ میلی لیتر (۰/۰۱۱مول) آب دی یـونیزه با یکدیگر مخلوط و بـه صـورت قطـره قطـره بـه بـشر اول اضـافه شـد. در پایـان، هیـدروکلریک اسـید بـه منظـور پایدارسازی سل تهیه شده به اندازه‌ای اضـافه شـد کـه pH سل به ۴/۵ برسد (معمولا ۳-۲ قطـره). همـه مراحـل ذکـر شده در بالا با مقدار اتانول خالص کمتر (۱۰ میلی لیتـر) نیـز تکرار شد. به این صورت، سل‌های شـفاف زرد رنـگ تیتانیـا خالص با ۲ غلظت متفاوت تهیـه و درون شیـشه‌هـای تیـره نگه‌داری شده و پس از ۲۴ ساعت پیرسازی در دمـای اتـاق، برای اعمال بر روی زیرلایه شیشه آماده شدند.

۲-۳- مراحل آماده سـازی سـل تیتانیـا حاوی دوپنت فلوئور

برای تهیه سل تیتانیا با دوپنـت فلوئـور، از آمونیـوم فلورایـد (NH_4F) به عنوان پیش ماده فلوئور اسـتفاده شـد. بـه ایـن ترتیب که آمونیوم فلوراید با مقدار ۰/۰۲۶ گرم یعنـی نـسبت مولی F/Ti: ۰/۰۶ به مخلوط آب دی یونیزه و اتانول خالص (با مقادیر مورد استفاده در تهیه سـل غلـیظ تیتانیـا خـالص) اضافه و پس از انحلال کامل، بـه صـورت قطـره قطـره بـه ظرف حاوی TBT و اتیل استواستات اضافه شدند. در پایـان به منظور پایدارسازی سل‌های تهیه شده، هیدروکلریک اسید به اندازه‌ای اضافه شد که pH سل‌ها به ۴/۵ برسد.

به منظور تهیه سل غلیظ تیتانیـا حـاوی دوپنـت فلوئـور بـه صورت همزمان نیز ۰/۰۲۶ گرم فلوئور بـه مخلـوط آب دی یونیزه و اتانول خالص اضافه و پس از انحـلال کامـل، بقیـه

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.2.2]

مراحل تهیه سل مطابق با انچه در بالا آورده شد انجام گرفت. به این ترتیب، سل های 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.

۲-۴- اعمال پوشش با به کارگیری روش غوطه‌وری

پوشش‌دهی زیرلایه‌های شیشه با سل‌های تهیه شده، با استفاده از روش غوطه‌وری[1] 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 سرعت‌های ذکر شده بیرون کشیده شدند. به این ترتیب، نمونه‌های پوشش داده شده با سرعت مینیمم (۱ mm/s) همراه با سل رقیق، S1، سرعت مینیمم همراه با سل غلیظ، S2، سرعت ماکزیمم (۱/۳۲mm/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 درحالی که اعمال پوشش با استفاده از سل حاوی دوپنت تنها در سرعت ماکزیمم انجام شد. نمونه‌ها پس از پوشش‌دهی، 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

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 پوشش‌ها

۲-۵-۱- 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:

$$t = 0.9\lambda / B\cos\theta_B \qquad (۱$$

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

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

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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.2.2]

میزان بازتاب پخشی و مقایسه با یک نمونه استاندارد (معمولا 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[1] انجام گرفت که در ذیل آمده است:

$$\frac{k}{S} = F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \qquad (۲$$

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 فرکانس نور (υ) به صورت زیر است:

$$\alpha h\upsilon = A(h\upsilon - E_g)^2 \qquad (۳$$

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

با توجه به اینکه $F(R_\infty)$ با α متناسب است، در نتیجه می‌توان با جاگذاری $F(R_\infty)$ در رابطه (۳)، $(F(R_\infty)h\upsilon)^{1/2}$ را برحسب $h\upsilon$ 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[3] 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[4] 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

[1] Kubelka-munk method
[2] Tauc plot
[3] Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)
[4] Fluorescent

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.2.2]

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 برحسب 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 ۳ppm به عنوان آلاینده آلی مورد استفاده قرار گرفت. به منظور فیلتر کردن اشعه فرابنفش ساطع شده از لامپ‌های زنون، محلول ۲ مولار سدیم نیتریت 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 ۴۰۰ 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 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 برحسب 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 پوشش دهی غوطه وری تغییر داده شد. به این ترتیب، نمونه های پوشش داده شده با سرعت مینیمم (۱mm/s) همراه با سل رقیق، S1، سرعت مینیمم همراه با سل غلیظ، S2، سرعت ماکزیمم (۱/۳۲mm/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 فوتوکاتالیستی و دستیابی به میزان بهینه این خاصیت می‌باشد در نتیجه عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌های پوشش داده شده با ضخامت‌های مختلف بررسی شد.

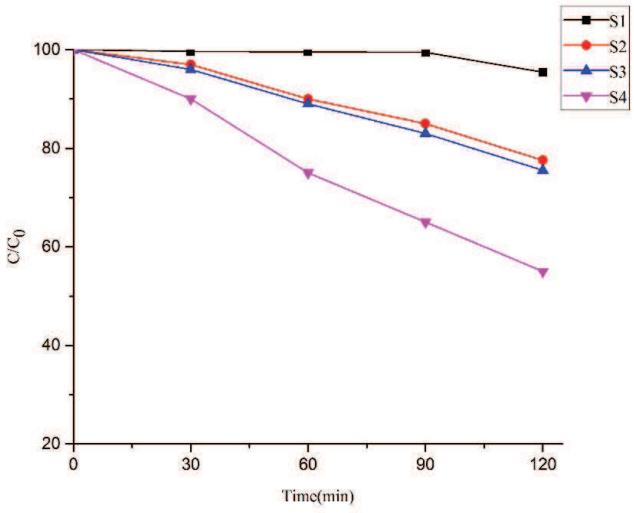
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.2.2]

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 ٪و۴۵ ٪ می‌باشد. همان طور 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.



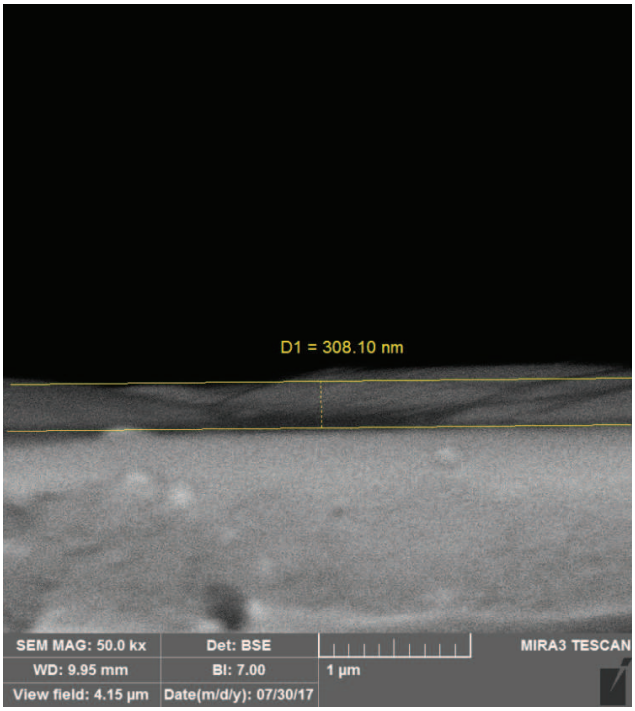
شکل ۱- مقایسه عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش‌های تیتانیای خالص با ضخامت‌های مختلف تحت تابش فرابنفش

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.

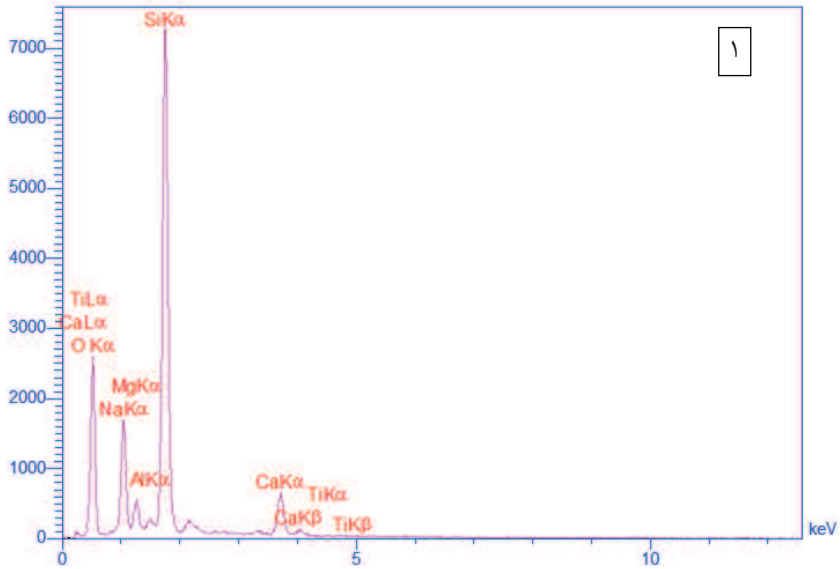
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.2.2]



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

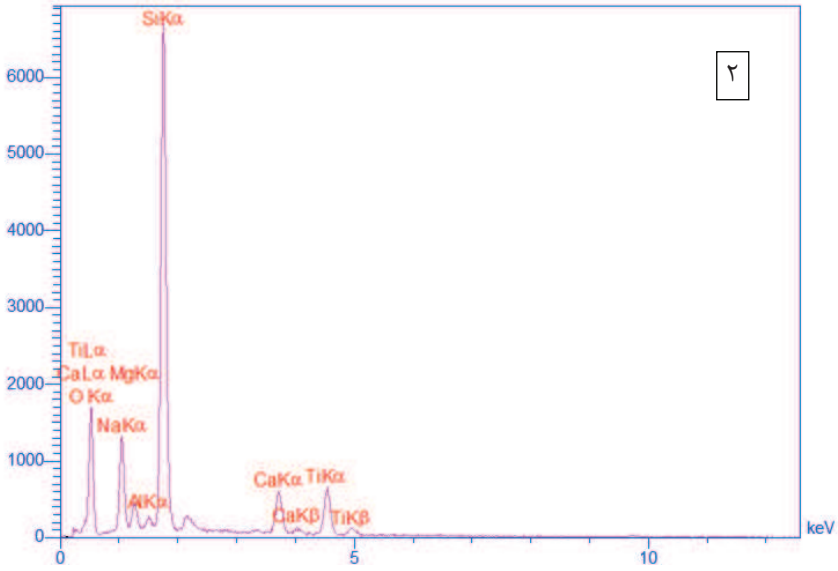
ضخامت پوشش تیتانیای ایجاد شده بر روی زیرلایه شیشه حدودا ۳۰۸ نانومتر تعیین گردید. به منظور حصول اطمینان از اینکه قسمت مشخص شده در تصویر لزوما پوشش تیتانیا باشد، از قسمت‌های مشخص شده به عنوان زیرلایه و پوشش، هرکدام به صورت جداگانه آنالیز عنصری گرفته شد که نتایج آن در شکل‌های ۳ و ۴ آورده شده است.



شکل ۳- آنالیز EDS از سطح زیرلایه شیشه

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.2.2]



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

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.

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

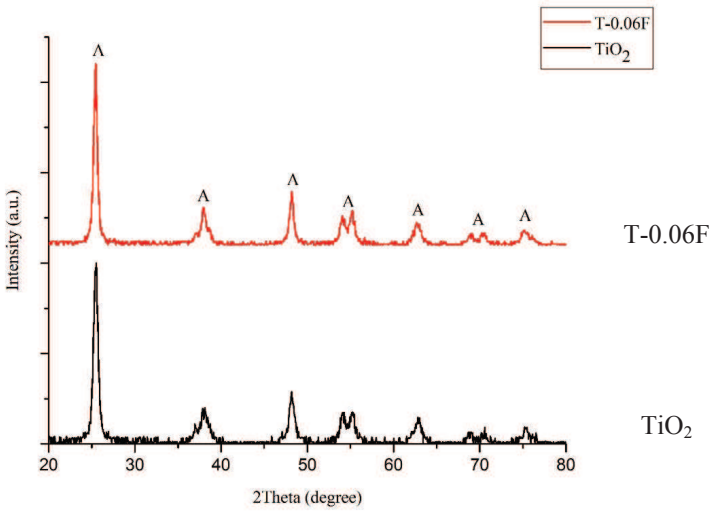
بررسی فازی پودرهای تهیه شده با استفاده از آزمون XRD انجام گرفت. نمودارهای پراش اشعه ایکس پودرهای تیتانیای خالص و دوپ شده با فلوئور (T-۰/۰۶F) (عدد درج شده در کنار N نسبت مولی F/Ti را نشان می‌دهد). کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد در شکل ۵ نشان داده شده است.

بررسی‌های فازی در پودر تیتانیای دوپ شده با فلوئور حاکی از آن بود که در همه‌ی نمونه‌ها ساختار بلوری مشاهده و آناتاز به عنوان فاز اصلی شناسایی شد. از مقایسه 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 دوپ شده با فلوئور در مقایسه با تیتانیای خالص دارای پیک‌های آناتاز باریک تر با شدت بیشتر می‌باشد که این موضوع در مقادیر یکسان پودر تیتانیا آنالیز شده تحت پراش پرتو ایکس حاکی از مقدار بیشتر فاز آناتاز در تیتانیای دوپ شده با فلوئور می‌باشد.

اندازه تقریبی بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر مشخص شد. به طوری که مقادیر محاسبه شده برای تیتانیای خالص و دوپ شده با فلوئور (T-۰/۰۶F) به ترتیب ۲۰/۷ و ۱۴ 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

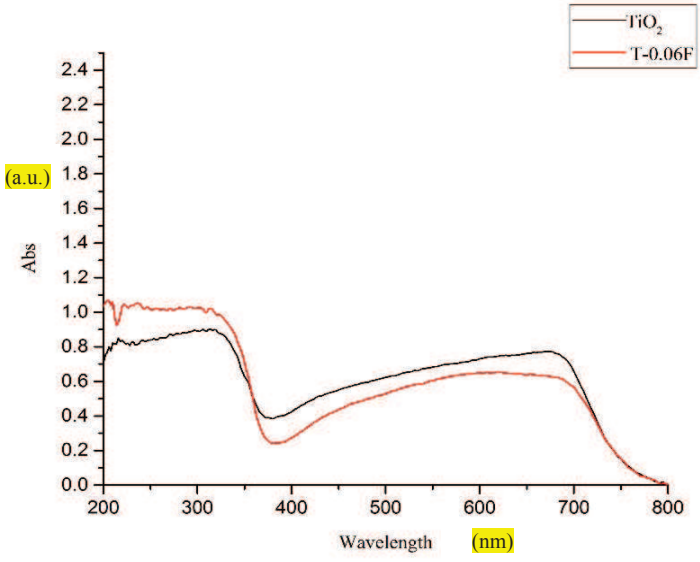
[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.2.2]



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

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

برای بررسی خواص نوری تیتانیای خالص و اثر دوپ کردن فلوئور در ساختار آن، از آزمون DRS استفاده شد. برای این منظور پوشش‌های تیتانیای خالص و دوپ شده با فلوئور (T-۰/۰۶F) توسط آزمون DRS مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج آزمون DRS برای نمونه تیتانیای خالص و دوپ شده با فلوئور به صورت محورهای جذب برحسب طول موج در شکل ۶ آورده شده است.

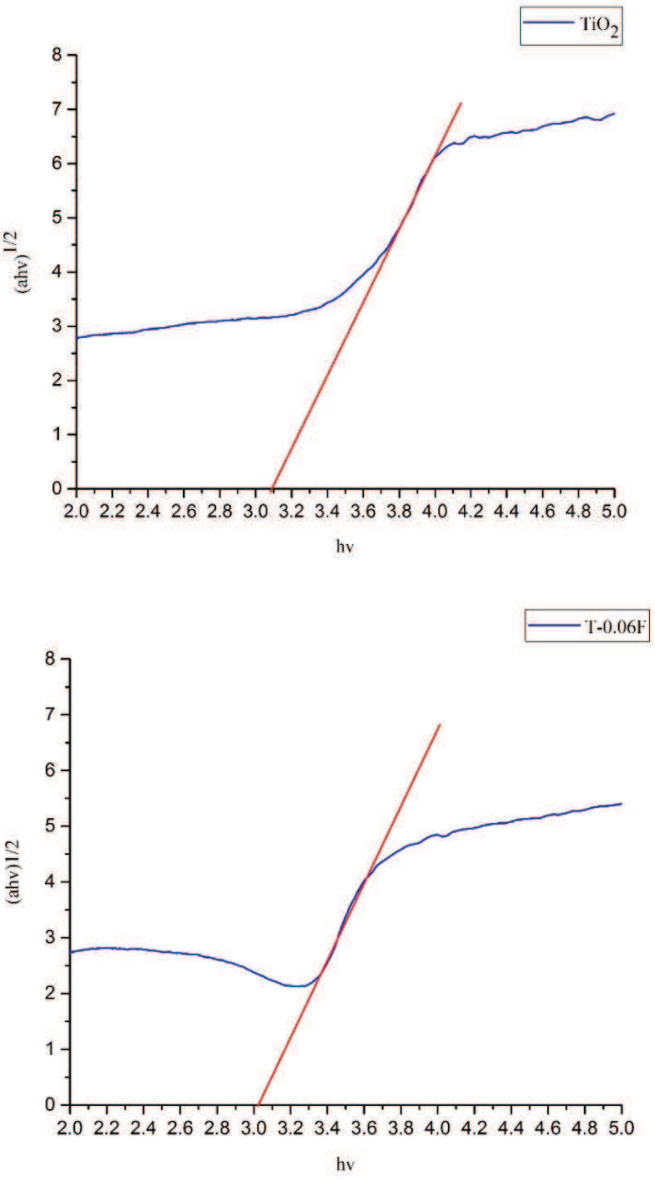


شکل ۶- طیف جذب تیتانیای خالص و دوپ شده با فلوئور

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.2.2]

با بررسی طیف جذب نمونه‌ها و مقایسه آن‌ها با یکدیگر مشاهده شد که با افزودن دوپنت فلوئور، لبه جذب تیتانیا به سمت محدوده مرئی جابه جا شد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزودن فلوئور به ساختار تیتانیا موجب باریک شدن نوار ممنوعه آن می‌گردد. به منظور بررسی دقیق‌تر و محاسبه نوار ممنوعه تیتانیا، نمودارهای تاچ هریک از نمونه‌ها با استفاده از روش کوبلکا-مانک از روی نمودارهای به دست آمده از آزمون DRS رسم شد. نمودار تاچ برای نمونه تیتانیای خالص و دوپ شده با فلوئور در شکل ۷ آمده است.



شکل ۷- نمودار تاچ نمونه تیتانیای خالص و دوپ شده با فلوئور

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

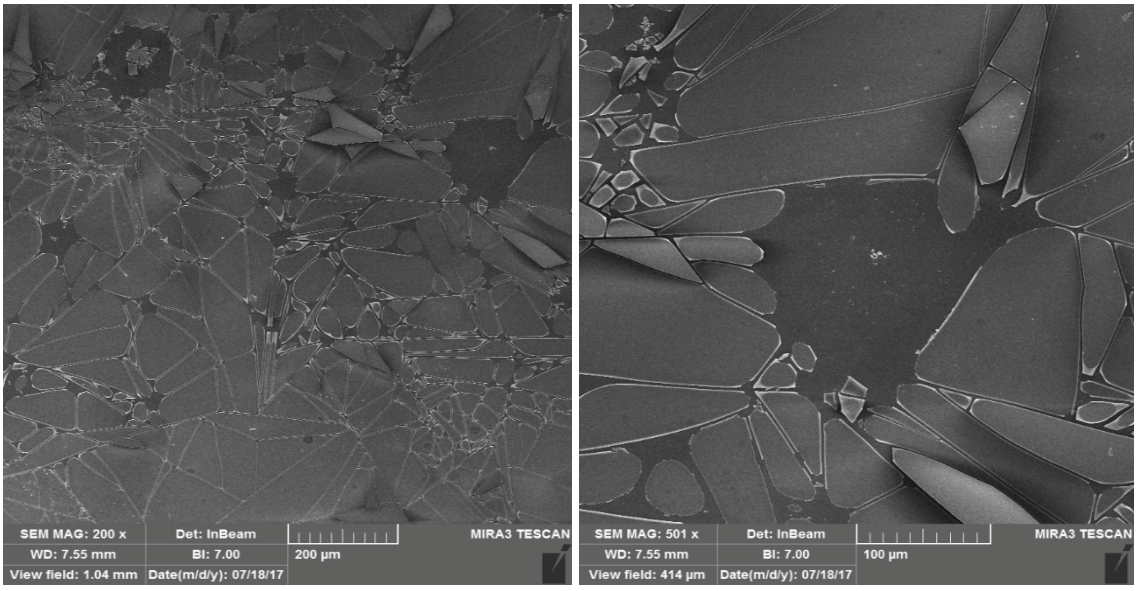
[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.2.2]

با توجه به شکل ۷ مشاهده می‌شود که خطوط مماس بر نقاط عطف نمودار تاچ نمونه تیتانیای دوپ شده با فلوئور (T-۰/۰۶F)، محور افقی را در نقطه ۳ الکترون ولت قطع کرده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اعداد به دست آمده از نمودارهای تاچ 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_4^+ به Ti_3^+ تبدیل می‌شود. همچنین به علت جایگزینی گروه‌های OH سطحی، میزان تشکیل جاهای خالی اکسیژن (مراکز F و F^+) نیز افزایش می‌یابد. در واقع دوپ کردن فلوئور در ساختار تیتانیا می‌تواند به صورت غیرمستقیم (تشکیل یون‌های Ti_3^+ و جاهای خالی اکسیژن) 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 T-۰/۰۶F را در بزرگنمایی‌های ۲۰۰ و ۵۰۰ برابر نشان می‌دهد.

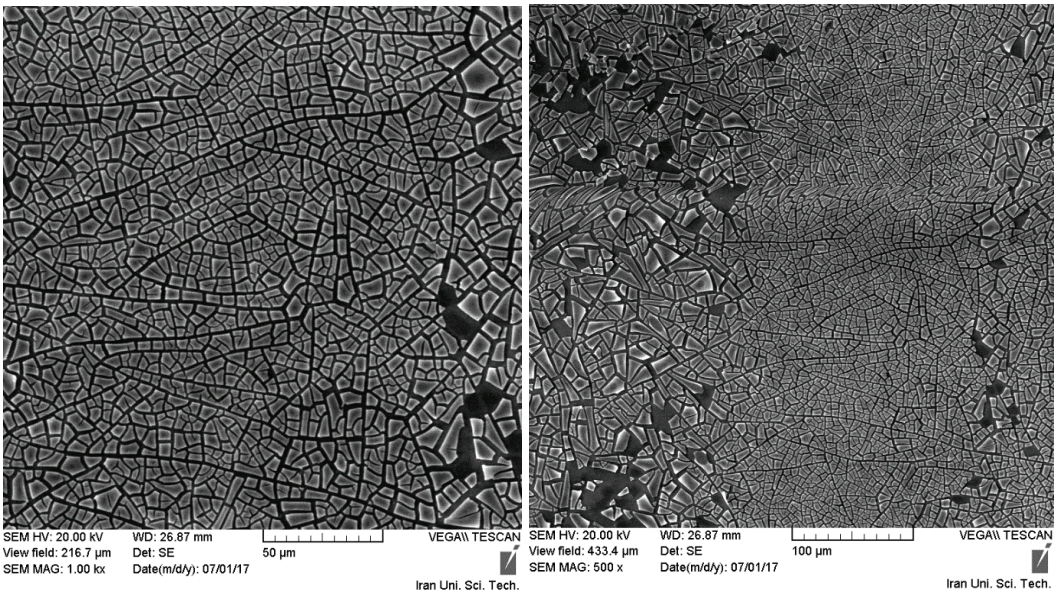
همان طور که مشاهده می‌شود پوشش تیتانیا دوپ شده با فلوئور دارای ریزساختار بسیار یکنواختی بوده و ابعاد جزایر پوشش و همچنین فاصله آن‌ها نسبت به یکدیگر، در مقایسه با تیتانیای خالص بسیار کمتر است. همچنین مناطقی از پوشش که دچار ریختگی شده‌اند به ندرت دیده می‌شود. ساختار یکنواخت و همگن پوشش در این نمونه‌ها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



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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.2.2]

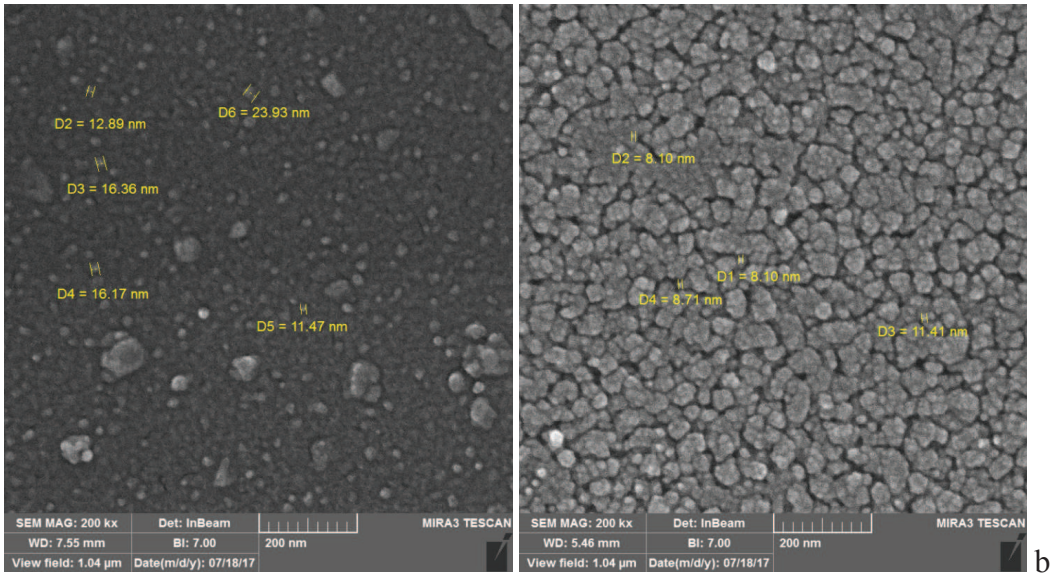


شکل ۹- تصاویر SEM پوشش تیتانیای دوپ شده با فلوئور در دو بزرگنمایی ۲۰۰ و ۵۰۰ برابر

۳-۷- تاثیر حضور فلوئور بر انـدازه دانـه 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 خالص و دوپ شده با فلوئور در شکل ۱۰ آورده شده است.

دوپ فلوئور در تیتانیا موجب ریزتر شدن ذرات تیتاتیا شده و همچنین آگلومره‌های تشکیل شده دارای اشکال نسبتا کروی و اندازه‌های یکنواخت می باشند.



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

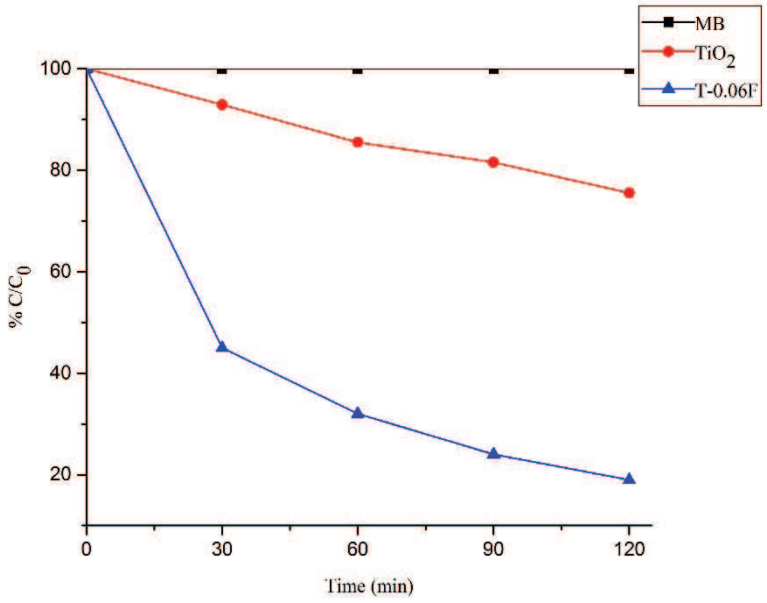
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.2.2]

۳-۸- بررسی اثر افزودن دوپنت فلوئور بر خواص فوتوکاتالیستی تیتانیا

۳-۸-۱- بررسی اثر دوپنت فلوئور بر خواص فوتوکاتالیستی تیتانیا تحت تابش نور فرابنفش

برای بررسی تاثیر افزودن فلوئور بر خاصیت فوتوکاتالیستی تیتانیا، نمونه‌های شیشه با ابعاد ۲×۴ سانتی متر با ضخامت ۳۰۰ نانومتر با استفاده از سل‌های تیتانیای خالص و دوپ شده با نسبت مولی F/Ti= ۰/۰۶ 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.



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

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن فلوئور، عملکرد فوتوکاتالیستی تیتانیا تحت تابش نور فرابنفش به صورت چشمگیری افزایش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به ریزدانه شدن ذرات تیتانیا با افزودن دوپنت فلوئور نسبت داد. با توجه به تصویر میکروسکوپی پوشش دوپ شده با فلوئور در شکل ۱۰ و مقایسه آن با تیتانیای خالص مشاهده شد با افزودن دوپنت، ذرات ریز شده و سطح مخصوص افزایش یافت. در نتیجه عملکرد فوتوکاتالیستی می‌تواند بهبود یابد. همچنین تصاویر SEM پوشش تیتانیای دوپ شده با فلوئور نشان دهنده یک پوشش تقریبا 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.2.2]

جاهای خالی اکسیژن ایجاد شده در اثر چایگزینی یون‌های فلوئور 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 آلاینده‌های آلی هستند عمل کنند[۱۴]. همچنین از آنجا که یون‌های F^- دارای الکترون گاتیویته قوی هستند، گروه‌های $Ti-F$ بر روی سطح می توانند 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 فلوئور را نشان می‌دهد.

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

نمونه	تجزیه متیلن بلو (٪)
TiO_2	۲۴
T-۰/۰۶F	۸۰

در بین تصاویر میکروسکوپی به دست آمده از نمونه‌های دوپ شده، تیتانیای دوپ شده با فلوئور 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 کوچک تر و یکنواخت تر می باشد. از این رو عملکرد فوتوکاتالیستی این نمونه‌ها تحت تابش نور فرابنفش مطلوب تر می باشد.

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

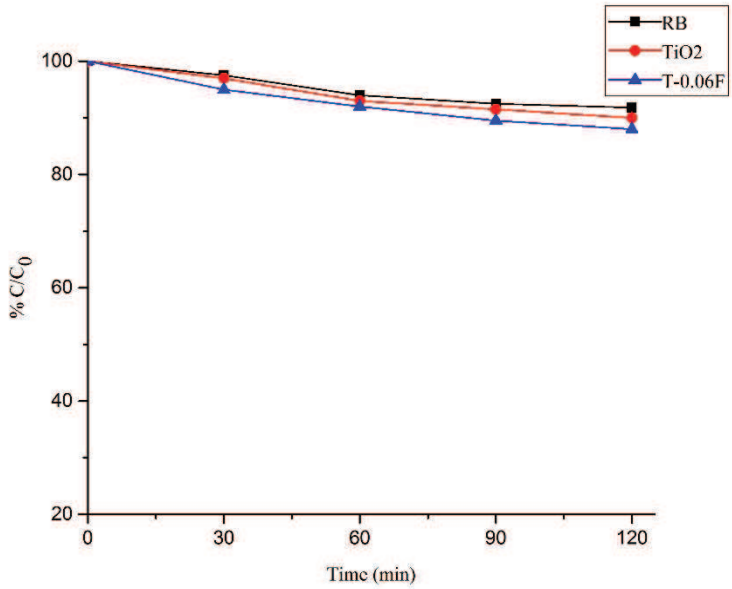
به منظور بررسی تاثیر افزودن فلوئور بر خاصیت فوتوکاتالیستی تیتانیا تحت تابش نور مرئی، نمونه‌ها مشابه به شرایط آزمون فوتوکاتالیستی تحت تابش نور فرابنفش، آماده سازی شدند و میزان تجزیه نوری رودامین B توسط آن‌ها پس از ۱۲۰ دقیقه تابش نور مرئی اندازه‌گیری و گزارش شد. نتایج آزمون فوتوکاتالیستی برای این نمونه‌ها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

با توجه به شکل ۱۲، نمونه تیتانیا با دوپنت فلوئور 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 تقریبا مشابه بود. در راستای توجیه علت این پدیده می توان گفت همان طور که گفته شد ، افزودن فلوئور 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 فلوئور، ذرات آگلومره شده بیشتری در مقایسه با تیتانیای خالص مشاهده می شود. 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 فلوئور را نشان می‌دهد.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.2.2]



شکل ۱۲- مقایسه عملکرد فوتوکاتالیستی تیتانیای خالص و دوپ شده با فلوئور تحت تابش نور مرئی (عدد درج شده در کنار فلوئور 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 فلوئور

نمونه	تجزیه رودامین B (٪)
TiO_2	۱۰
T-۰/۰۶F	۱۲

۴- نتیجه‌گیری

با تغییر پارامترهای پوشش دهی از جمله غلظت سل اعمال شده بر روی زیرلایه‌ها و سرعت پوشش‌دهی غوطه وری، 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 فلوئور تغییر چشمگیری در عملکرد 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 فلوئور 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_2 nano-dispersion and its photocatalytic performance under

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.2.2]

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, 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.2.2]