

بررسی خاصیت فتوکاتالیستی لایه نازک V doped TiO₂ تهیه شده با روش سل-ژل

مهرنوش مختاری مهر^{*}، محمد حسین شریعت^۲ و محمود پاک شیر^۳

چکیده

در این پژوهش، لایه نازک دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با وانادیوم، روی زیرلایه‌های شیشه‌ای با روش سل-ژل تهیه شد. سپس ساختار کریستالی و ویژگی‌های سطحی پوشش به وسیله روش‌های XRD و FTIR مورد مطالعه قرار گرفت. ویژگی‌های اپتیکی لایه‌ی نازک دی اکسید تیتانیوم با استفاده از روش UV/Vis-Spectrophotometer بررسی شد. خاصیت فتوکاتالیستی لایه‌های نازک با استفاده از تخریب methylene blue مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که افزایش وانادیوم به دی اکسید تیتانیوم باعث کاهش انرژی فاصله باند و انتقال لبه‌ی جذب از نور ماورابنفش به طرف نور مرئی شده است و بازدهی فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم با افزایش وانادیوم کاهش یافته است.

واژه‌های کلیدی: دی اکسید تیتانیوم، خاصیت فتوکاتالیستی، انرژی باند، متیلن آبی، سل-ژل.

1- کارشناسی ارشد خوردگی، دانشگاه شیراز.
2- استاد بخش مهندسی مواد، دانشگاه شیراز.
3- دانشیار بخش مهندسی مواد، دانشگاه شیراز.
* نویسنده مسئول مقاله: mokhtarimehr@yahoo.com

پیشگفتار

دی اکسیدتیتانیوم به دلیل دارا بودن مزایایی مانند خنثی بودن شیمیایی و بیولوژیکی، قدرت اکسیدکنندگی بالا، قیمت ارزان، پایداری مطلوب در برابر عوامل شیمیایی و نوری و طبیعت غیرسمی به عنوان ماده‌ی فتوکاتالیست در تخریب بسیاری از ترکیبات آلی، باکتری‌ها، ویروس‌ها و تصفیه آب مورد توجه قرار گرفته است [1-4].

به هرحال، به دلیل بالا بودن انرژی پهنای باند¹، فقط نور ماورای فرابنفش خورشید توانایی تحریک آن را دارد. بنابراین، در شرایط عملی که امکان تابش نور ماورای فرابنفش خورشید وجود ندارد، دی اکسید تیتانیوم بازدهی فتوکاتالیستی کمی دارد [5].

بتازگی مطالعات زیادی در رابطه با تغییر لبه جذب² دی اکسید تیتانیوم از نور ماورای بنفش به طرف نور مرئی صورت گرفته است. در این راستا دوپینگ عناصری نظیر Fe, Cr, B و... مورد آزمایش قرار گرفته است. نتایج این پژوهش‌ها نشان داده است که این عناصر باعث کاهش انرژی فاصله باند وانتقال لبه‌ی جذب از نور ماورا بنفش به طرف نور مرئی و در نتیجه، باعث افزایش عملکرد فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم می شود [6-7]. همچنین، کاهش فاصله باند انرژی اکسید تیتانیوم از راه دوپینگ آن با اتم های غیر فلزی مانند کربن، نیتروژن و گوگرد و... گزارش شده است [8].

هدف در این پژوهش، کاهش پهنای باند و تغییر لبه جذب دی اکسید تیتانیوم از نور ماورای بنفش به نور مرئی و بررسی خاصیت فتوکاتالیستی آن می‌باشد. در این مقاله ابتدا لایه نازک دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با وانادیم به روش سل-ژل بر زیرلایه‌های شیشه ای تهیه شد. سپس اثر افزایش وانادیم بر ویژگی های ساختاری، اپتیکی و فتوکاتالیستی لایه نازک دی اکسید تیتانیوم بررسی شد.

مواد و روش پژوهش

تهیه سل دی اکسید تیتانیوم (TiO₂)

در این مرحله نیاز به 5 ماده اولیه وجود دارد که با نسبت‌های مولی مشخص که در زیر اشاره شده است، مخلوط می شوند تا سل دی اکسید تیتانیوم تهیه شود: [5]

❖ 1 mol) Tetra Butylorthotitanate

با خلوص 97٪

❖ 20 mol) Ethanol با خلوص 99٪

❖ Acetic Acid (1/5 mol) خلوص

99.7٪

❖ Acetyl Acetone (0/2 mol) با خلوص

99.99٪

❖ (3 mol) H₂O

پس از تهیه سل دی اکسید تیتانیوم، آمونیوم متوانادات به سل دی اکسید تیتانیوم در شرایط همزدن اضافه شد. نسبت وانادیوم به دی اکسید تیتانیوم 2 درصد اتمی بود. پس از تهیه سل دی اکسیدتیتانیوم حاوی وانادیوم، عملیات لایه نشانی از راه غوطه وری نمونه‌های شیشه ای در محلول سل انجام شد. پس از لایه نشانی، نمونه‌ها به مدت 6 ساعت در دمای اتاق خشک شده و سپس بمنظور کلسینه کردن، در کوره با اتمسفر هوا در دمای 550 درجه‌ی سلسیوس به مدت 2 ساعت و سرعت افزایش دمای 3/5 درجه سلسیوس بر دقیقه، پخته شدند [9-13].

برای تهیه‌ی پودر از محلول های ساخته شده، پس از گذشت 2 تا 3 هفته سل به ژل تبدیل شد و پس از خشک شدن ژل، با همان پروسه دمایی که برای لایه‌های نازک در نظر گرفته شد، پودرهای بدست آمده در کوره کلسینه شدند [11-14].

ساختار کریستالی و ویژگی های سطحی لایه های نازک تهیه شده با استفاده از روش‌های XRD³ و FTIR⁴ مطالعه شدند. همچنین، بمنظور بررسی مقدار کاهش

³ - X Ray diffraction Analysis

⁴ - Fourier Transform infrared spectroscopy

¹ - Band Gap

² - Absorption edge

طیف FTIR مربوط به لایه‌ی نازک دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با وانادیوم در شکل 2 نشان داده شده است. با توجه به شکل 2، مشاهده می‌شود که باند جذب در 650cm^{-1} مربوط به پیوندهای Ti-O و Ti-O-Ti ، باند 1660cm^{-1} مربوط به پیوند H-O-H و 2400cm^{-1} مربوط به پیوند H-O-H است. با توجه به این که مقدار وانادیوم دوپ شده بسیار جزئی می‌باشد، پیک واضحی از Ti-O-V مشاهده نمی‌شود [15-17].

شکل 3 طیف جذب لایه‌های نازک را نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که با اضافه کردن وانادیوم به دی اکسید تیتانیوم، لبه جذب از ناحیه ماورای بنفش به طرف ناحیه مرئی جابه‌جا می‌شود. به بیان دیگر، پهنای باند لایه نازک دی اکسید تیتانیوم تا حدودی کاهش یافته است. بنابراین، می‌توان گفت با افزایش وانادیوم به لایه‌ی نازک دی اکسید تیتانیوم امکان فعال‌سازی خاصیت فتوکاتالیستی به وسیله‌ی انرژی‌های کم‌تر و نزدیک به انرژی نور مرئی، وجود دارد. مقدار پهنای باند محاسبه شده به وسیله این آنالیز برای نمونه پوشش داده شده با دی اکسید تیتانیوم و دی اکسید تیتانیوم دوپ شده به وسیله وانادیوم به ترتیب حدوداً برابر با 330nm و 360nm می‌باشد. لبه جذب برای دی اکسید تیتانیوم برابر با 384nm نانومتر می‌باشد، اما اندازه کوچک‌تر کریستال‌های آاناتاز شکل گرفته در روش سل-ژل منجر به افزایش انرژی پهنای باند و در نتیجه، کاهش لبه‌ی جذب به سمت طول موج‌های کم‌تر می‌شود.

شکل 4 مقدار تخریب متیلن آبی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل 4 مشاهده می‌شود که با افزایش وانادیوم به لایه نازک دی اکسید تیتانیوم، مقدار تخریب متیلن آبی نسبت به لایه‌ی نازک دی اکسید تیتانیوم کاهش یافته است. خاصیت فتوکاتالیستی لایه نازک دی اکسید تیتانیوم در زیر بیان می‌شود:

هنگامی که فوتونی با انرژی بیش‌تر از انرژی فاصله باند دی اکسید تیتانیوم به سطح آن تابیده شود، یک الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت

پهنای باند در نمونه‌های پوشش داده شده از دستگاه UV-Spectrophotometer استفاده شد. بمنظور بررسی ویژگی‌های فتوکاتالیستی، لایه‌های نازک پوشش داده شده، در یک بشر حاوی محلول متیلن آبی¹ با غلظت 10 ppm، قرار گرفتند. بشر در یک محفظه‌ی تاریک که تنها نور لامپ جیوه (16 وات) در آن تابیده می‌شد، قرار گرفت. در ابتدا محلول در محیط کاملاً تاریک به مدت 30 دقیقه قرار گرفت و پس از این مدت مقداری از محلول درون سل خاصی که از جنس کوارتز است و برای دستگاه اسپکتروفوتومتر تعبیه گردیده، ریخته شد و غلظت اولیه (C_0) به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد. پس از آن تغییرات غلظت محلول متیلن آبی زیر تابش نور ماورای بنفش در بازه‌های زمانی 30 دقیقه اندازه‌گیری شد [10-11].

نتایج و بحث

نتایج بدست آمده از XRD در شکل 1 نشان داده شده است. با توجه به شکل 1 مشاهده می‌شود که ساختار کریستالی لایه‌های نازک شامل فازهای آاناتاز و مقداری جزئی از فاز روتایل می‌باشد. مقدار فاز آاناتاز در لایه‌های نازک بر اساس رابطه‌ی زیر قابل محاسبه است.

$$\% \text{ of Anatase} = 100 / (1 + I_R / 0.79 I_A) \quad (1)$$

I_A شدیدترین پیک مربوط به صفحه‌ی (101) از فاز آاناتاز و I_R شدیدترین پیک مربوط به صفحه (110) از فاز روتایل را نشان می‌دهد [12]. بر اساس رابطه بالا درصد فاز آاناتاز برای نمونه دی اکسید تیتانیوم برابر با 96/25٪ و برای نمونه دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با وانادیوم 93/9٪ محاسبه شد. بر اساس مقایسه پیک‌های ظاهر شده در آنالیز XRD، با کارت‌های شناسایی پیک‌ها آاناتاز و روتایل در استاندارد، شیفت پیک معادل با حدود 2 درجه برای فازهای روتایل و آاناتاز مشاهده می‌شود. این شیفت پیک دوپ شدن عنصر وانادیوم به دی اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد [10-14].

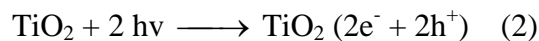
¹-Methylene Blue

- 1- کاهش سطح فعال دی اکسید تیتانیوم با افزایش 2 درصد اتمی وانادیم
- 2- ترکیب دوباره الکترون- حفره. با توجه به این که مقدار وانادیم حدود 2 درصد اتمی است، این امکان وجود دارد که یون‌های وانادیم به عنوان محلی برای ترکیب دوباره الکترون حفره عمل نمایند.

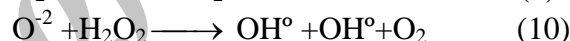
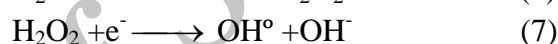
نتیجه گیری

- 1- با افزایش وانادیم به دی اکسید تیتانیوم (2 درصد اتمی)، لبه جذب از نور ماورای بنفش به طرف نور مرئی جابجا شده است.
- 2- با افزایش وانادیم درصد فاز آناتاز در لایه نازک دی اکسید تیتانیوم کمی کاهش داشته است.
- 3- با افزایش وانادیم به دی اکسید تیتانیوم بازدهی فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم کاهش یافته است.

منتقل شده و در نتیجه، یک جای خالی الکترونی و یا یک حفره در باند ظرفیت ایجاد می‌شود (شکل 5). جفت الکترون حفره ایجاد شده به سطح دی اکسید تیتانیوم منتقل شده و منجر به وقوع واکنش‌های فتوکاتالیستی می‌شود [14-17].



سپس ذرات اکسیدکننده‌ی واکنش پذیر از واکنش با الکترون‌ها و حفرات موجود در سطح اکسیدتیتانیوم تولید می‌شوند. مهم‌ترین ذرات اکسیدکننده، رادیکال‌های هیدروکسیل هستند که بر اساس معادلات زیر ایجاد می‌شوند [16].



روی هم رفته، خاصیت فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم به پارامترهایی نظیر سرعت ترکیب دوباره الکترون- حفره، ساختار کریستالی، دانسیته گروه‌های هیدروکسیل سطحی و غیره بستگی دارد. هر عاملی که نرخ ترکیب دوباره‌ی الکترون - حفره را به تاخیر اندازد، باعث افزایش بازدهی فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم خواهد شد. بر این اساس، افزایش یون‌های فلزی جهت جلوگیری از ترکیب دوباره الکترون- حفره تایید شده است. یون‌های فلزی الکترون‌ها یا حفرات ایجاد شده را به تله انداخته و در نتیجه، از ترکیب دوباره‌ی الکترون حفره جلوگیری می‌کنند. انتظار می‌رود با افزایش وانادیم به دی اکسید تیتانیوم، بازدهی فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم افزایش یابد، اما نتایج عکس این مطلب را نشان می‌دهد. کاهش فعالیت فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم در حضور وانادیم را می‌توان به دو عامل زیر نسبت داد:

¹ - Valence Band

منابع

- 1- G. Wang, "Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of nano crystalline TiO₂ powder in ethanol-water mixed solutions", *J. Molec. Catal. A: Chaemical*, Vol.274, pp.185-191, 2007.
- 2- A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Causa, "Theoretical analysis of the structure of titanium dioxide crystals", *Phys. Rev. B: Condense. Matter*, Vol. 47, pp.11717-11724, 1993.
- 3- A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, "TiO₂ photocatalysis: fundamentals and applications", *BKC, Tokyo*, pp.52-66, 1999.
- 4- A. Fujishima and X. Zhng, "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches", *C.R.Chim.*, Vol.9, pp.750-760, 2006.
- 5- Akbar Eshaghi, PhD thesis, "An investigation of the effect of additives on the optical and hydrophilic properties of TiO₂ sol-Gel derived thin film", Iran, Shiraz University, material Department, 2010.
- 6- G.Yi and M.Sayer, "Sol-gel processing of complex oxide films", *ceramic Bulltin*. Vol.70, pp.125-129, 1991.
- 7- C.C.Pan, J.Wu, "Visible-light response Cr-doped TiO₂-xNx photocatalysts", *Materials chemistry and Physics*, pp.100-102, 2006.
- 8- R.Asahi, T.Morikava, T.Ohwaki, "Synthesis and properties of TiO₂-based nanomaterials", *Material Science*, pp. 269-272, 2001.
- 9- U.G. Akpan, B.H. Hameed, "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂- based photocatalysts", *Vol.170*, 520-529, 2009.
- 10- T. Kemmitt, N.I. AL-Salami, M. Waterland, V.J. Kennedy, A. Markwitz, "Photo Catalytic Tatiana Coating", *J. Current applied Physics*, Vol.4, pp.189-192, 2004.
- 11- A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chemical Reviws*, Vol.95, pp.735-758, 1995.
- 12- PhD thesis by Daniele Julia Londeree, "Titanium dioxide crystal types", Millennium Chemical, Florida University, November 1, 2002.
- 13- J.O.Careiro, V.Teixeira, A.Portinha, A.Magalhaes, "Travares Iron doped photocatalytic TiO₂ sputtered coating on plastics for self – cleaning applications". *Materials Science and Engineering B*, Vol.138, pp.144-150, 2007.
- 14- S.Ghasemi, S.Rahimnejad, S.Rahman Setayesh, S.Rohani, M.R.Gholami, "Transition metal ions effect on the properties and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ prepared in an ionic liquid", *Vol.172*, pp.1573-1578, 2009.
- 15- L.Gomathi Devi, B.Narasimha Murthy, S. Girish Kumar, "Photocatalytic activity of TiO₂ doped with Zn²⁺ and V⁵⁺ transition metal ions: influence of crystallite size and dopant electronic configuration on photocatalytic activity", pp.1661-1666, 2010.
- 16- Zhifeng Liu, Jing Ya, "Effect of V doping on the band-gap reduction of porous TiO₂ films prepared by sol-gel route" , *China*, Vol.120, pp.277-281, 2010.
- 17- Mansor Abdul Hamid, Ismail Ab, Rahman, "Preparation of Titnium Dioxide thin film by sol-gel dip coating method", *University of malaysia, Malaysian Journal of Chemistry*, Vol.5, pp. 086-091, 2003.
- 18- A. Eshaghi, M. Pakshir, R. Mozaffarinia, "Preparation and characterization of TiO₂ sol-gel modified nanocomposite films", *J Sol-Gel Sci. Techno*, Vol. 55, pp. 278-284, 2010.