

## تهیه پوشش‌های لایه نازک نانوذرات آناتاز به روش سل - ژل در دمای پایین و بررسی اثر فوتوکاتالیستی آنها

داود زارع حسین آبادی<sup>۱</sup>، امیر ارشاد لنگرودی<sup>۲\*</sup>، اعظم رحیمی<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه رنگ، رزین و روکش‌های سطح، پژوهشکده فرآیند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، صندوق پستی: ۱۴۹۶۵/۱۱۵

۲- استادیار، گروه رنگ، رزین و روکش‌های سطح، پژوهشکده فرآیند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، صندوق پستی: ۱۴۹۶۵/۱۱۵

۳- استاد، گروه علوم پلیمر، پژوهشکده علوم، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، صندوق پستی: ۱۴۹۶۵/۱۱۵

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۱/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۵/۱۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۸/۶/۲۰

### چکیده

در این تحقیق، محلول سل حاوی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم آناتاز در شرایط ملایم (دمای  $80^{\circ}\text{C}$  و فشار محیط) با آبکافت تیتانیوم نرمال- بوتوکسید در محیط اسیدی و تقطیر بازگشتی محلول تهیه شد. سپس محلول سل حاوی این نانوذرات متبلور شده بر روی بسترهای شیشه‌ای به روش پوشش‌دهی چرخشی در شرایط محیطی اعمال شد. ساختار بلوری، اندازه ذرات و ریخت‌شناسی سطح بسترهای پوشش داده شده با آزمون‌های پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) بررسی شدند. نتایج نشان داد نانوذرات حاصل دارای ساختار بلوری آناتاز با متوسط اندازه ذره ۳۰-۴۰ نانومتر بوده و به طور یکنواخت در سطح توزیع شده‌اند. اثر فوتوکاتالیستی پوشش‌های تهیه شده با تجزیه متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفت و نتایج با پوشش تهیه شده از نمونه سل تجاری و همچنین نمونه عملیات حرارتی شده در  $650^{\circ}\text{C}$  مقایسه شد.

واژه‌های کلیدی: پوشش، نانوذرات آناتاز، سل - ژل، تیتانیوم دی اکسید، فوتوکاتالیز.

## Preparation of Anatase Nanoparticles Thin Film Coatings by Sol-Gel Method at Low Temperature and Investigation of Their Photocatalytic Activities

D. Zare-Hosseini-abadi<sup>1</sup>, A. Ershad-Langroudi<sup>1\*</sup>, A. Rahimi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Colour, Resin & Surface Coatings (CRSC), Polymer Processing Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O.Box : 14965/115, Tehran, Iran.

<sup>2</sup> Polymer Science Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O.Box: 14965/115, Tehran, Iran.

### Abstract

In this study, Anatase  $\text{TiO}_2$  sol was synthesized under mild condition ( $80^{\circ}\text{C}$  and ambient pressure) by hydrolysis of titanium-n-butoxide in acidic aqueous condition and subsequent reflux. Crystalline  $\text{TiO}_2$  sol was deposited on soda lime glass by spin coating method in ambient condition. Crystalline structure, particle size and morphology of deposited films were investigated by X-ray diffraction pattern, transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. Results are indicative of anatase crystalline  $\text{TiO}_2$  with mean particle size of 30-40 nm which are uniformly distributed on the surface. Photocatalytic activities of prepared films were systematically investigated by degradation of methylene blue (MB) and the results were compared with coatings which are prepared from commercial sol as well as heat treated sample at  $650^{\circ}\text{C}$ . J. Color Sci. Tech. 3(2009), 121-129. © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Coating, Anatase nanoparticles, Sol-gel, Titanium dioxide, Photocatalysis

## ۱- مقدمه

در اوایل قرن بیستم تولید صنعتی - تجاری دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) به طور گسترده آغاز شد. ذرات اکسید تیتانیوم دارای کاربردهای متنوع و گسترده در زمینه‌های تولید رنگدانه [۱]، رنگ‌ها [۲]، کرم‌های ضد آفتاب [۳،۴]، خمیردندان [۵]، ساخت کاتالیزور و بستر آنها افزودنی‌های معدنی [۶-۱۱] است. در سال ۱۹۷۲ میلادی با کشف اثر فوتوکاتالیستی ( $TiO_2$ ) توسط فوجی‌شیما و هوندا تحقیقات گسترده در این زمینه آغاز شد که منجر به گسترش زمینه کاربردهای این ماده در فوتولتائیک و فوتوکاتالیست تا فوتوالکتروکرومیک و سنسور گردید [۱۲-۱۴].

در دو دهه گذشته تلاش‌های بسیاری در جهت گسترش سیستم‌های فوتوکاتالیستی صورت گرفته است که در آن از نانوذرات کریستالی نیمه‌هادی استفاده می‌شود [۱۵]. با توجه به اینکه نیمه‌هادی دی اکسید تیتانیوم از لحاظ بیولوژیکی و شیمیایی پایدار است از خاصیت فوتوکاتالیستی آن تحت تابش نور ماوراء بنفش برای تجزیه بسیاری از مواد شیمیایی خطرناک، کاهش یون‌های فلزات سنگین، تخریب نوری باکتری و ویروس استفاده می‌شود [۱۹-۱۶].

دی اکسید تیتانیوم می‌تواند در سه ساختار بلوری متبلور گردد. این ساختارهای بلوری شامل آناتاز، روتیل و بروکیت می‌باشند که ساختار و خصوصیات متفاوتی دارند [۲۰]. در هر سه ساختار هر یون تیتانیوم در مرکز یک هشت وجهی متشکل از اکسیژن قرار دارد. در روتیل یون‌های اکسیژن یک شبکه هگزاگونال فشرده (hcp) با کمی واپیچش تشکیل می‌دهند. در آناتاز اکسیژن‌ها به صورت یک شبکه مکعبی فشرده (ccp) قرار گرفته‌اند. در هر دو ساختار هر اکسیژن به سه کاتیون تیتانیوم که در یک صفحه قرار دارند متصل است. در روتیل سه زاویه  $Ti-O-Ti$  تقریباً  $120^\circ$  است در حالی که در آناتاز یک زاویه  $Ti-O-Ti$  حدود  $180^\circ$  و دو زاویه دیگر  $90^\circ$  هستند. چگالی روتیل  $4.2 \text{ g/cm}^3$  و آناتاز  $3.9 \text{ g/cm}^3$  است. تحقیقات انجام شده توسط مؤلفین نشان می‌دهد که ساختار روتیل پایدارترین ساختار بعد از عملیات حرارتی در دمای بالای  $800^\circ\text{C}$  و فاز غالب است و در دمای بین  $800^\circ\text{C}$  -  $650^\circ\text{C}$  ترکیبی از دو فاز روتیل و آناتاز بوجود می‌آید و در دمای بین  $650^\circ\text{C}$  -  $450^\circ\text{C}$  فاز آناتاز پایدار است. همچنین تحقیقات انجام شده توسط محققین دیگر که تغییرات فازی را در ساختارهای دی اکسید تیتانیوم تهیه شده با آبکافت جزئی از محلول پیش‌ساز روی بستر سیلیکا و شیشه دنبال کردند، نشان می‌دهد فیلم لایه نشانی شده اولیه آمورف و حاوی گروه‌های هیدروکسیل و گروه‌های عامل‌دار می‌باشد که با عملیات حرارتی در دمای بیش از  $100^\circ\text{C}$  این عوامل حذف و در دمای بیش از  $300^\circ\text{C}$  فاز بلوری آناتاز ایجاد می‌شود و اندازه بلورها از ۵ تا ۵۰ نانومتر با افزایش دمای تکلیس از  $300^\circ\text{C}$  تا  $700^\circ\text{C}$  افزایش می‌یابد [۲۱]. در تحقیق دیگری محققین

نشان دادند که فیلم نازک و شفاف دی اکسید تیتانیوم می‌تواند به روش غوطه‌وری با عملیات حرارتی در دمای بین  $450^\circ\text{C}$  -  $650^\circ\text{C}$  به صورت نانوساختار آناتاز تشکیل شود [۲۲]. همچنین تحقیقات نشان می‌دهد با کوچک‌تر شدن اندازه ذرات دی اکسید تیتانیوم به کمتر از ۱۱ نانومتر فاز پایدار از روتیل به سمت آناتاز پیش می‌رود [۲۳].

روش‌های متنوعی برای سنتز فوتوکاتالیزور دی اکسید تیتانیوم به کار می‌روند. این روش‌ها می‌توانند به دو دسته کلی تقسیم‌بندی شوند: روش‌های شیمی مرطوب مانند روش سل-ژل<sup>۱</sup> و روش‌های خشک مانند روش ایروسول<sup>۲</sup>. روش‌های مرطوب رایج‌ترین روش‌ها برای سنتز این مواد هستند. اخیراً روش‌های مختلف سنتز و اثر فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم در دو مقاله مروری به طور جامع بررسی شده است [۱۳،۲۰].

همچنین روش‌های گوناگونی برای تهیه فیلم‌های دی اکسید تیتانیوم به کار برده شده است که از جمله آنها می‌توان به روش‌های رسوب نشانی بخار شیمیایی، اکسیداسیون حرارتی و تبخیر باریکه الکترون و روش سل-ژل همراه با پوشش‌دهی چرخشی و یا غوطه‌وری از محلول دی اکسید تیتانیوم اشاره کرد [۲۸-۲۴].

از جمله محدودیت‌های این روش‌ها، دمای بالای فرآیند و یا دمای بالا برای عملیات حرارتی فرآیند تبلور نمونه‌ها است که احتمال ایجاد ترک و یا کنده شدن فیلم از سطح بستر را به دلیل تنش‌های انقباضی و جمع‌شدگی فیلم پوشش داده شده افزایش می‌دهد. همچنین نیاز به حرارت‌دهی در دمای بالا در این روش‌ها، امکان استفاده از آنها را بر روی بستری که از لحاظ حرارتی مقاومت کمی دارند مانند پلیمرها غیرممکن می‌سازد. برای غلبه بر مشکلات موجود فرآیندهای دمای بالا از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود. روش سل-ژل اصلاح شده، تهیه نانوذرات متبلور دی اکسید تیتانیوم یا فیلم آن در دماهای پایین را مقدور می‌سازد [۲۹، ۱۱]. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با ساختار آناتاز با آبکافت آلکوکسید تیتانیوم، سپس لخته‌زدایی با اسید و عملیات هیدروترومال سنتز شده‌اند [۲۸، ۱۱]. با این حال محلول‌های سل اولیه حاوی دی اکسید تیتانیوم نیمه شفاف بودند که علت آن تجمع نانوذرات آناتاز سنتز شده بود و در نتیجه فیلم تشکیل شده از آن روی بستر شفاف نبود [۱۰]. در تحقیقات دیگر از لیگاند‌های آلی جهت پایداری و کنترل پراکندگی ذرات استفاده شده است [۱۷].

انجام این تحقیق به منظور دستیابی به دو هدف زیر می‌باشد:

- ۱- تهیه فیلم شفاف حاوی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم از سل آناتاز که به روش تقطیر بازگشتی در دمای پایین تهیه شده است.
- ۲- مقایسه خواص فوتوکاتالیستی و ریخت‌شناسی این فیلم‌ها با فیلم‌های تهیه شده از یک نمونه سل تجاری و نیز فیلم متبلور شده

1-Sol-gel  
2- Aerosol

## ۲-۲- روش کار

آماده‌سازی محلول سل: ابتدا تترا ان بوتیل اورتوتیتانات با ایزوپروپانول رقیق شد. سپس به مدت یک ساعت سیستم با سرعت ۲۰۰ rpm در شرایط محیط همزده شد تا همگن شود سپس به آن یک عامل کی لیت ساز استیل استون (AcAc) اضافه شد و سیستم ۳ ساعت دیگر در شرایط محیطی و با همان سرعت ثابت همزده شد. آبکافت بیشتر محلول، با افزودن تدریجی و قطره قطره محلول آب اسیدی (pH=۲) صورت گرفت. جدول ۲ نسبت مولی هر یک از اجزای محلول را نشان می‌دهد. در ادامه سیستم به مدت هشت ساعت در دمای ۸۰ °C و در محیط کنترل شده اسیدی (pH=۲) تحت تقطیر بازگشتی و همزدن قرار داده شد. این شرایط منجر به تشکیل یک سل شفاف گردید که برای حدود ۵ ماه در دمای ۵ °C پایدار بود.

آماده‌سازی بستر و پوشش‌دهی: لامل‌های شیشه‌ای با ابعاد ۱,۲ mm × ۲,۵ × ۲۴,۵ به عنوان بستر جهت پوشش‌دهی استفاده شدند. بسترها ابتدا با محلول آب و صابون چربی‌زدایی شدند، سپس با آب دیونیزه و متانول آبکشی شدند و با هوای داغ قبل از پوشش‌دهی کاملاً خشک شدند. سل شفاف حاوی نانوذرات دی اکسید تیتانیم سنتز شده به روش پوشش‌دهی چرخشی با سرعت ۱۰۰۰ rpm به مدت ۱ دقیقه بروی بسترها پوشش داده شدند. برای مقایسه اثر فوتوکاتالیستی پوشش‌های تهیه شده یک پوشش از سل تجاری E ۵۰۵ بروی بستر شیشه‌ای با روش پوشش‌دهی چرخشی با شرایط ذکر شده تهیه شد. همچنین پوشش دیگری نیز با استفاده از سل سنتز شده قبل از قرار گرفتن تحت تقطیر بازگشتی تهیه شد و در کوره به مدت یک ساعت در دمای ۶۵۰ °C قرار گرفت تا در اثر عملیات حرارتی به صورت ساختار آنتاز متبلور شود. همچنین اثر انجام این عملیات حرارتی روی پایداری پوشش بررسی شد. در نمونه عملیات حرارتی شده دما بتدریج و با سرعت ۳ °C/min از دمای محیط تا دمای ۶۵۰ °C افزایش یافت و با همین سرعت نیز نمونه به دمای محیط رسانده شد. این پوشش‌ها به ترتیب F۱، F۲، F۳ نامگذاری شدند.

جدول ۲: نسبت‌های مولی به کار رفته برای تهیه محلول سل نانوذرات.

ایزوپروپانول / تترا ان بوتیل تیتانات	استیل استون / تترا ان بوتیل تیتانات	آب / تترا ان بوتیل تیتانات
۴۰	۱	۱۰۰

**روش‌های شناسایی:** برای تعیین اندازه ذرات، مقداری از محلول سل تقطیر شده با محلول آب و الکل تا ۱۰ برابر رقیق شد و در دستگاه قرار داده شد. برای انجام آزمون میکروسکوپ عبوری نیاز به آماده‌سازی نمونه است. برای اندازه‌گیری اندازه نانوذرات موجود

با عملیات حرارتی در دمای ۶۵۰ °C که همگی به روش مشابه بروی بستر شیشه‌ای اعمال گردیده‌اند. لازم به ذکر است دمای ۶۵۰ °C در تحقیق قبلی مؤلفین به عنوان دمای بهینه برای رسیدن به فاز آنتاز گزارش شده است.

## ۲- بخش تجربی

### ۱-۲- مواد و وسایل

تترا ان بوتیل اورتوتیتانات به عنوان پیش ماده اولیه برای تهیه نانوذرات دی اکسید تیتانیم، آب دیونیزه شده، اسید نیتریک (۷۰٪)، استیل استون و ایزوپروپانول با درجه خلوص آزمایشگاهی همگی از شرکت مرک تهیه شدند. جهت انجام مقایسه اثر فوتوکاتالیستی سل سنتز شده، سل تجاری E ۵۰۵ از شرکت Tipe چین تهیه شد. مشخصات نمونه تجاری در جدول ۱ داده شده است.

جدول ۱: مشخصات سل تجاری.

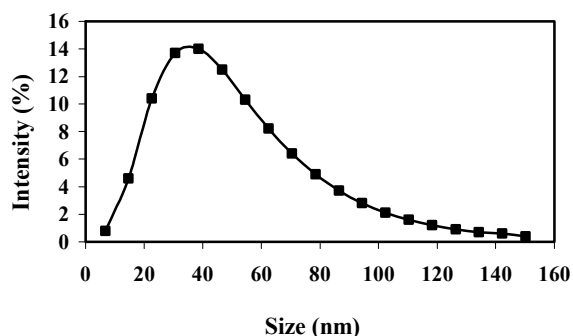
نمونه	سل تجاری E ۵۰۵
متوسط اندازه ذرات	۸۰-۶۰ نانومتر
ساختار بلوری	آنتاز

اندازه ذرات محلول سل با آزمون تفرق نور لیزر با استفاده از دستگاه SEMATECH LS ساخت کشور فرانسه اندازه‌گیری شد. طول موج این دستگاه برابر با ۶۳۳ نانومتر بود.

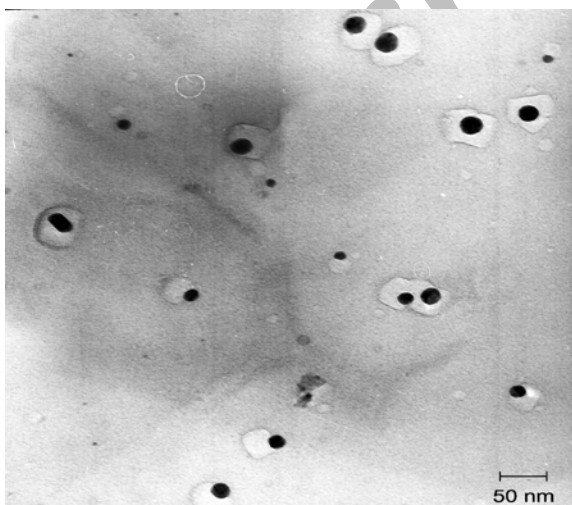
برای ثبت طیف‌های مادون قرمز از دستگاه اسپکتروفوتومتر بروکر (FT-IR Equinox 55 spectrophotometer) استفاده شد. بررسی ساختار بلوری پوشش‌های تهیه شده توسط روش تفرق اشعه ایکس در زاویای ۲θ بین ۵ تا ۷۰ درجه در دستگاه Siemens D ۵۰۰۰ صورت گرفت. جهت بررسی ریخت‌شناسی سطح پوشش و اندازه‌گیری ضخامت آن از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل ۳۶۰ Stereo Scan (Cambridge Instrument) استفاده گردید. خواص نوری این پوشش‌ها با اسپکتروسکوپی ماوراء بنفش - مرئی ارزیابی شدند. طیف جذب نور ماوراء بنفش-مرئی پوشش‌ها در ناحیه طول موج ۲۰۰-۸۰۰ نانومتر با استفاده از دستگاه UV-Vis Shimadzu UV-PC اندازه‌گیری شد. قبل از انجام آزمون بر روی شیشه‌های پوشش داده شده، دستگاه با استفاده از شیشه بدون پوشش تنظیم گردید.

برای بررسی دقیق‌تر و نیز مشاهده شکل نانوذرات تهیه شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد که با استفاده از دستگاه Philips EM۲۰۸ و با ولتاژ شتاب‌دهنده ۸۰ keV اندازه‌گیری انجام شد.

با آزمون تفرق نور (LLS) اندازه‌گیری شد. شکل ۱ نتایج حاصل از این اندازه‌گیری را برای نمونه F۱ نشان می‌دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود اندازه ذرات موجود در سل در محدوده ۱۰۰-۵ نانومتر هستند و متوسط آنها ۴۰ نانومتر می‌باشد. شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری گرفته شده از پوشش F۱ را نشان می‌دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، ذرات کروی تیتانیا به صورت یکنواخت در پوشش حاصل پراکنده شده‌اند و متوسط اندازه آنها بین ۳۰-۴۰ نانومتر می‌باشد. در مورد ذرات موجود در پوشش F۳ نیز همان طور که انتظار می‌رفت و در شکل ۳ نیز مشاهده می‌شود حرارت دهی در دمای  $650^{\circ}\text{C}$  موجب رشد ذرات تا حدود ۱۰۰ نانومتر و تجمع آنها شده است. اندازه نانوذرات در پوشش F۲ نیز مطابق اطلاعات شرکت سازنده بین ۸۰-۶۰ نانومتر است. بنابراین، نانوذرات تهیه شده به روش سل-ژل با تقطیر بازگشتی در دمای پایین منجر به اندازه ذراتی کمتر نسبت به نمونه تجاری و همچنین نمونه عملیات حرارتی شده می‌شود.



شکل ۱: توزیع اندازه ذرات دی اکسید تیتانیم پوشش F۱.



شکل ۲: شکل و اندازه ذرات دی اکسید تیتانیم پوشش F۱ با میکروسکوپ الکترونی عبوری.

در محلول سل تقطیر شده، ابتدا مقداری از محلول سل تقطیر شده تا ۲۰ برابر با محلول آب و الکل رقیق شد. سپس یک قطره از آن بروی دریچه مشبک مسی چکانده شد و جهت انجام آنالیز خشک گردید. در مورد فیلم F۳ نیز آماده‌سازی نمونه به شرح زیر صورت گرفت. ابتدا با دقت مقداری از فیلم از سطح بستر برداشته شد و در هاون عقیق پودر گردید. سپس این پودر در یک بشر حاوی ۲۰ میلی‌لیتر اتانول ریخته شد و در حمام فراصوت با نام Julabo Labortechnik GMBH و مدل D-۷۳۳ تحت فرکانس ۳۵ KHz به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شد. سپس یک قطره از آن بر روی دریچه مشبک مسی قرار داده و جهت انجام آنالیز خشک گردید. بررسی آبکافت کامل تترا ان بوتیل اورتوتیتانات با اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوری صورت گرفت. اثر فوتوکاتالیستی پوشش‌های تهیه شده با تجزیه محلول متیلن بلو<sup>۱</sup> تحت تابش نور ماوراء بنفش اندازه‌گیری شد. راکتور نوری مورد استفاده یک استوانه شیشه‌ای با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر بود. ابتدا یک سری محلول متیلن بلو با غلظت‌های معین (۲۰، ۳۰، ۵۰ و ۱۰۰ میکرو مولار) تهیه شد و با دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis جذب آنها اندازه‌گیری شد. سپس با استفاده از این داده‌ها منحنی استاندارد ترسیم شد. با استفاده از این منحنی استاندارد می‌توان غلظت متیلن بلو را در حین فرآیند تجزیه فوتوکاتالیستی اندازه‌گیری کرد. محلول متیلن بلو ۵۰ میکرو مولار حاوی پوشش فوتوکاتالیست برای انجام آزمایش به کار برده شد. در تمام آزمایشات قبل از تابش نور ماوراء بنفش محلول متیلن بلو حاوی پوشش فوتوکاتالیست به مدت ۳۰ دقیقه برای رسیدن به تعادل جذب / واجذب<sup>۲</sup> در محل تاریک نگهداری شد. راکتور حاوی پوشش فوتوکاتالیست در یک جعبه چوبی با ابعاد (۳۰×۳۷×۴۰ cm) که دارای یک لامپ ماوراء بنفش (UVC-18w-Philips) می‌باشد قرار داده شد. به طوری که لامپ ماوراء بنفش در فاصله ۲۰ cm از فیلم فوتوکاتالیست قرار داشت. در فواصل زمانی معین از محلول نمونه‌گیری شده و غلظت متیلن بلو در محلول با استفاده از منحنی استاندارد به دست آمد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- اندازه ذرات

در این قسمت هدف تعیین متوسط اندازه ذرات دی اکسید تیتانیم موجود در سه نوع پوشش (F۳، F۲، F۱) تهیه شده است. از آنجا که پوشش F۱ از محلول سل پس از عملیات تقطیر بازگشتی بدون هیچ گونه تغییر دیگری تهیه شده است لذا متوسط اندازه ذرات دی اکسید تیتانیم موجود در محلول سل پس از عملیات تقطیر بازگشتی

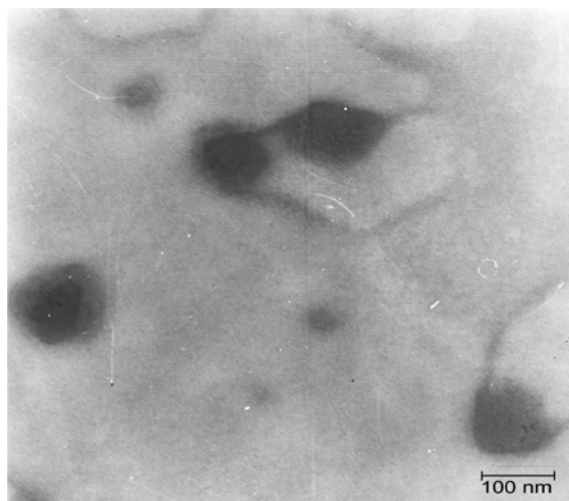
1- Methylene Blue (MB)

2- Adsorption/desorption

پهن مشاهده شده بین  $3100-3600 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد. پیکی که در محدوده  $1600-1640 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود مربوط به آب است [۳۰]. پیک‌های مشخصه مربوط به گروه OR تترا ان بوتیل اورتوتیتانات در  $1125, 1070$  و  $1040 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود و از آنجا که هیچ پیکی در این محدوده مشاهده نشده است می‌توان نتیجه گرفت که آبکافت کامل صورت گرفته است. در نهایت می‌توان به پیک‌های مشاهده شده در محدوده  $400-800 \text{ cm}^{-1}$  اشاره کرد که مربوط به گروه‌های Ti-O-Ti و Ti-O می‌باشد [۳۱].

### ۳-۳- بررسی ساختار بلوری با تفرق اشعه ایکس

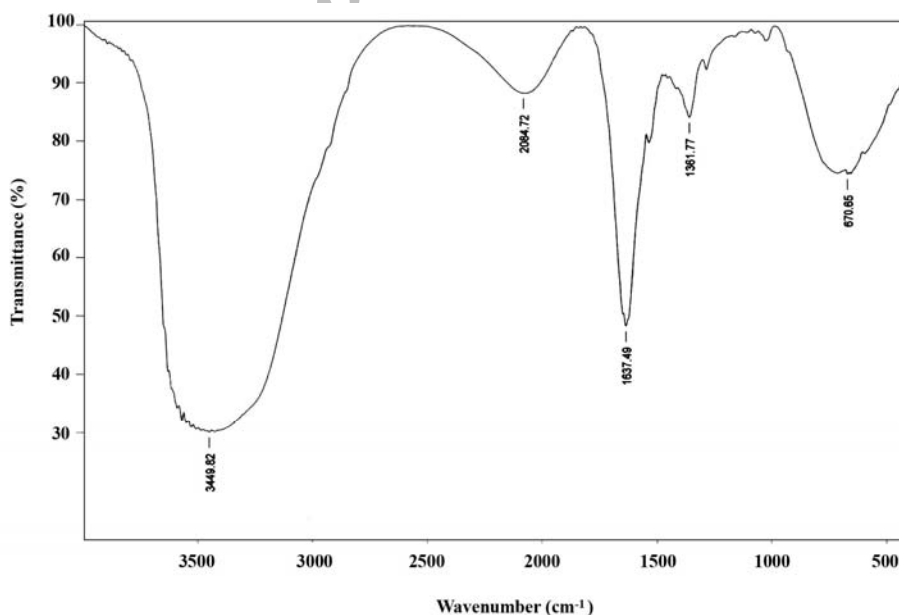
پوشش‌های F۱ و F۳ از روی بستر با دقت تراشیده شدند و پودر به دست آمده جهت بررسی ساختار بلوری مورد تحلیل قرار گرفت. نتایج در شکل ۵ نشان داده است. تحقیقات نشان داده است که حرارت‌دهی در دماهای بالا ( $400-650 \text{ }^\circ\text{C}$ ) برای به دست آوردن پودر آنتاز لازم است [۲۱-۲۲]. همان‌طور که شکل نشان می‌دهد زوایای تفرق  $2\theta$  پوشش‌های F۱ و F۳ در  $25,31, 37,81$  و  $53,91$  می‌باشند که به ترتیب نشان‌دهنده صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴) و (۱۰۵) ساختار آنتاز می‌باشند [۳۲، ۳۳].



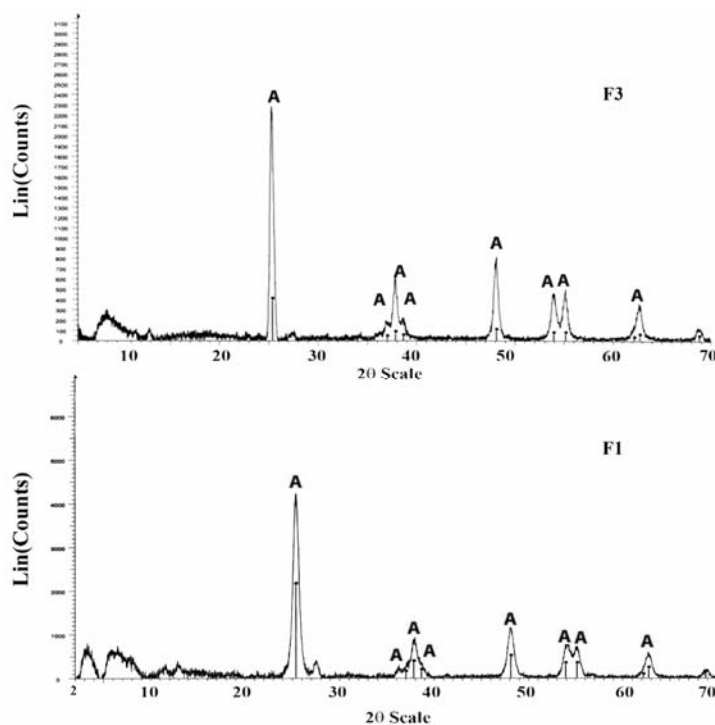
شکل ۳: شکل و اندازه ذرات دی اکسید تیتانیم پوشش F۳ با میکروسکوپ الکترونی عبوری.

### ۳-۲- شناسایی با اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه

تحلیل طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه سل سنتز شده بعد از تقطیر بازگشتی در شکل ۴ در محدوده  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  نشان داده شده است. نتایج مؤید آن است که واکنش آبکافت به طور کامل پیش رفته است و نانوذرات دی اکسید تیتانیم تشکیل شده‌اند. پیک



شکل ۴: نمودار طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه سل F۱ سنتز شده بعد از تقطیر بازگشتی.



شکل ۵: بررسی ساختار بلوری پوشش F1 و مقایسه آن با پوشش F3.

شکست نمونه مشاهده می‌شود شیارها و خطوط حاصل از شکست در همان راستا در بستر ادامه یافته که می‌تواند چسبندگی خوب پوشش بر روی بستر را تأیید کند. همچنین ضخامت فیلم F1 از این تصویر اندازه‌گیری شد. نتیجه نشان دهنده پوششی با ضخامت در حدود ۴-۵ میکرون است.

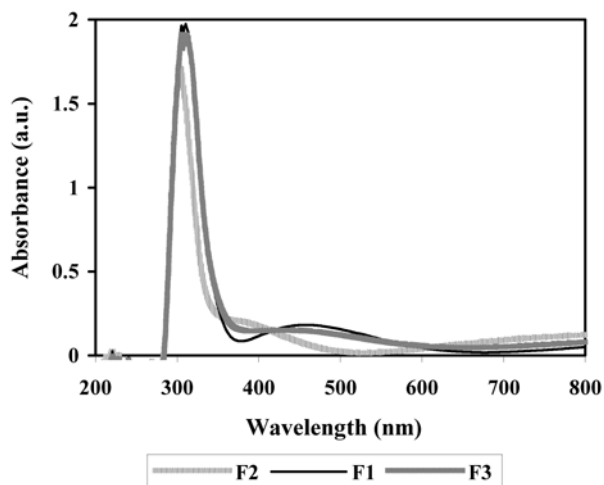
### ۳-۵- بررسی خواص نوری

شکل ۱۰ طیف جذب طول موج ۸۰۰-۳۰۰ نانومتر را برای پوشش‌های F1، F2 و F3 نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود در ناحیه مرئی (طول موج بیشتر از ۴۰۰ نانومتر) برای هر سه نمونه عبور به خوبی صورت گرفته است و میزان جذب کمتر از ۰٫۲۵ می‌باشد که می‌تواند نشان دهنده عبور نور خوب و شفافیت زیاد نمونه‌ها باشد. در طول موج‌های تقریباً کمتر از ۳۵۰ نانومتر، جذب به شدت افزایش یافته و تمایل به خمیدگی در طیف‌ها مشاهده می‌شود. لبه جذب نسبتاً واضح است و نمونه‌های عملیات حرارتی شده F3 و همچنین تقطیر بازگشتی F1 در این محدوده جذب تقریباً یکسانی نشان می‌دهند با این حال شروع جذب برای نمونه F1 از F3 کمتر و در ادامه رفتار تقریباً مشابه برای هر دو نمونه در محدوده زیر قرمز مشاهده می‌شود و تفاوت معنی‌داری بین این دو منحنی در

### ۳-۴- خواص ریخت‌شناسی

شکل‌های ۹-۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از سطح پوشش‌های تهیه شده دی‌اکسید تیتانیوم از نمونه‌های F1، F2، F3 را نشان می‌دهد. شکل‌های ۶ و ۷ مربوط به سطح پوشش‌های F1 و F2 است. همان‌طور که در این تصاویر مشاهده می‌شود یکسری نقاط روشن در سطح به طور یکنواخت توزیع شده‌اند که آنها احتمالاً مربوط به برجستگی‌های سطح در اثر تبخیر حلال و اجزای آلی می‌باشند [۳۴]. همچنین هیچ گونه ترک یا جدایی پوشش از بستر و یا تجمع ذرات در این تصاویر دیده نمی‌شود. شکل ۸ تصویری از پوشش F3 را نشان می‌دهد. همان‌طور که ذکر شد در این پوشش عملیات تبلور نانوذرات آناز در  $650^{\circ}\text{C}$  و با سرعت سرد شدن و گرم شدن کنترل شده اتفاق افتاده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود در قسمت‌هایی از پوشش ترک خوردگی و جدایی از بستر واضح است که علت آن را می‌توان ناشی از تنش‌های حرارتی و حجم زیاد مواد فرار دانست.

مقایسه این تصاویر تأییدی بر یکنواختی بهتر نانوذرات در سطح و چسبندگی بهتر آن به بستر و عدم ترک خوردگی در پوشش‌های تهیه شده در دمای پایین می‌باشد. شکل ۹ تصویر سطح مقطع پوشش F1 را بر روی بستر شیشه‌ای نشان می‌دهد. چنان‌که از سطح مقطع



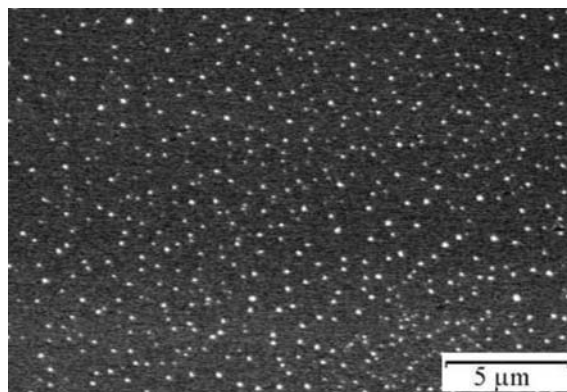
شکل ۱۰: طیف جذب طول موج ۸۰۰-۳۰۰ نانومتر پوشش‌های F1، F2، و F3.

طول موج کمتر مشاهده نمی‌شود که این می‌تواند احتمالاً به این معنی باشد که هر چند اندازه ذرات در نمونه F1 کمتر از F3 است، همان طور که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز مشاهده شد، ولی متوسط اندازه ذرات در دو نمونه تقریباً مشابه است. با این حال برای نمونه F2 یک جابجایی طیف در مقایسه با نمونه‌های F3 و F1 در ناحیه زیر قرمز مشاهده می‌شود به طوری که شروع طیف جذب حدود ۳۴۲ نانومتر است که این جابجایی احتمالاً می‌تواند به متوسط اندازه ذرات کمتر نسبت داده شود [۳۶-۳۴، ۲۱].

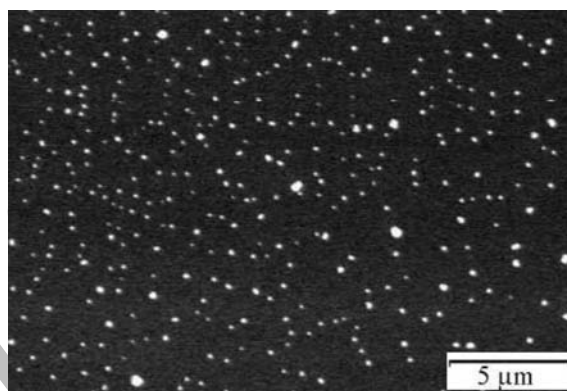
مطالعات محققین همچنین نشان می‌دهد استفاده از عامل کی لیت ساز استیل استون در مقایسه با نمونه بدون آن سبب افزایش شفافیت و تشکیل نانوذرات تک پاشیدگی می‌شود و لبه جذب را در نمونه‌های آنتاز از تقریباً ۳۸۵ نانومتر به تقریباً ۳۱۵ نانومتر و محدوده آبی جابجا می‌کند [۳۴].

### ۳-۶- بررسی اثر فوتوکاتالیستی

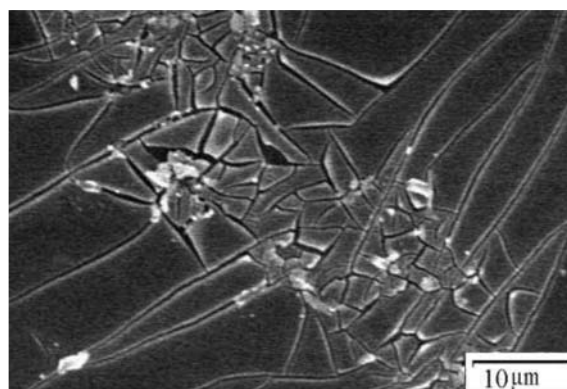
خاصیت فوتوکاتالیستی یکی از مشخصات ویژه ساختار بلوری آنتاز نانوذرات دی اکسید تیتانیم می‌باشد [۷]. شکل ۱۱ تغییرات غلظت متیلن بلو را در حضور و عدم حضور پوشش‌های F1، F2 و F3 در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. همان طور که در این شکل نشان داده شده است تجزیه متیلن بلو بدون حضور فوتوکاتالیست حتی بعد از ۱۲۰ دقیقه قابل توجه نیست اما با استفاده از پوشش F1 بعد از ۶۰ دقیقه تجزیه تقریباً کاملی صورت گرفته است. از این شکل مشخص می‌شود که پوشش F1 خاصیت فوتوکاتالیستی بهتری در مقایسه با پوشش‌های F2 و F3 دارد. دو دلیل برای این پدیده قابل ذکر است. اول این که اندازه ذرات در پوشش F1 کوچکتر از پوشش‌های F2 و F3 است.



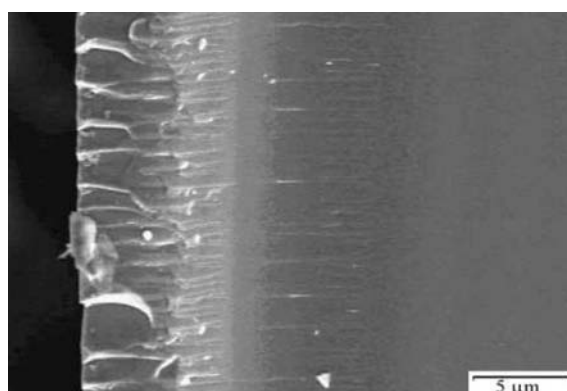
شکل ۶: تصویر سطح پوشش F1 با میکروسکوپ الکترون پویشی.



شکل ۷: تصویر سطح پوشش F2 با میکروسکوپ الکترون پویشی.



شکل ۸: تصویر سطح پوشش F3 با میکروسکوپ الکترون پویشی.

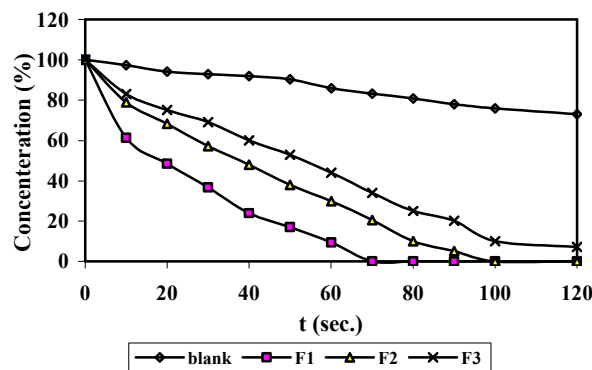


شکل ۹: تصویر سطح مقطع پوشش F1 با میکروسکوپ الکترون پویشی.

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، محلول سل حاوی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با ساختار بلوری آاناتاز با روش دما پایین در شرایط اسیدی و  $80^{\circ}\text{C}$  تحت تقطیر بازگشتی تهیه شد. سپس با روش پوشش دهی چرخشی یک پوشش نازک از این محلول سل بر روی شیشه اعمال گردید. ساختار بلوری و ریخت شناسی و خواص فوتوکاتالیستی این پوشش با پوشش های تهیه شده از محلول سل تجاری E 505 و نیز پوشش تهیه شده از محلول سل آمورف و سپس متبلور شده با عملیات حرارتی در کوره مقایسه شد. پوشش تهیه شده از محلول سل تقطیر شده دارای اندازه کوچک تر و ریخت شناسی یکنواخت تر نسبت به سایر پوشش ها بود. همچنین برتری خاصیت فوتوکاتالیستی این پوشش نسبت به دو نوع پوشش دیگر تهیه شده با تجزیه متیلن بلو بعد از ۶۰ دقیقه اثبات گردید.

#### 1- Electrone-hole



شکل ۱۱: بررسی اثر فوتوکاتالیستی پوشش های تهیه شده.

هرچه اندازه ذره کوچک باشد مساحت سطح مخصوص که فاکتور مهمی در به دست آوردن کارایی بیشتر خاصیت فوتوکاتالیستی است افزایش می یابد دوم آنکه، هرچه اندازه ذره کوچکتر باشد باعث کاهش ترکیب زوج الکترون-حفره<sup>۱</sup> می شود و در نتیجه اثر فوتوکاتالیستی افزایش می یابد [۳۵].

#### ۵- مراجع

- G. Pfaff, P. Reynders, Angle-dependent optical effects deriving from submicron structures of films and pigments. *Chem. Rev.* 99(1999), 1963-1981.
- J. H. Braun, A. Baidins, R. E. Marganski, TiO<sub>2</sub> pigment technology: a review. *Prog. Org. Coat.* 20(1992), 105-138.
- A. Salvador, M.C. Pascual-Marti, J. R. Adell, A. Requeni, J. G. March, Analytical methodologies for atomic spectrometric determination of metallic oxides in UV sunscreen creams. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 22(2000), 301-306.
- R. Zallen, M. P. Moret, The optical absorption edge of brookite TiO<sub>2</sub>. *Solid State Commun.* 137(2006), 154-157.
- S. A. Yuan, W. H. Chen, S. S. Hu, Fabrication of TiO<sub>2</sub> nanoparticles/surfactant polymer complex film on glassy carbon electrode and its application to sensing trace dopamine. *Mater. Sci. Eng. C.* 25(2005), 479-485.
- N. Arconada, A. Durán, S. Suárez, R. Portela, J. M. Coronado, B. Sánchez, Y. Castro, Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO<sub>2</sub>-anatase thin films prepared by sol-gel. *Appl. Catal. B: Environ.* 86(2009), 1-7.
- J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today.* 53(1999), 115-119.
- M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 95(1995), 69-96.
- N. Serpone, E. Pelizzetti (Eds.), *Photocatalysis fundamentals and applications*, Wiley, New York, 1989.
- A. Zachariah, K. V. Baiju, S. Shukla, K. S. Deepa, J. James, K. G. K. Warner, Synergistic effect in photocatalysis as observed for mixed-phase nanocrystalline titania processed via sol-gel solvent mixing and calcinations. *J. Phys. Chem. C*, 112(2008), 11345-11356.
- N. Wetchakun, S. Phanichphant, Effect of temperature on the degree of anatase-rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method. *Curr. Appl. Phys.* 8(2008), 343-346.
- A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature.* 238(1972), 37-38.
- A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C.* 1(2000), 1-21.
- D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, TiO<sub>2</sub> photocatalysts and diamond electrodes. *Electrochim. Acta.* 45(2000), 4683-4690.
- J. Watthanaarun, P. Supaphol, V. Pavarajarn, Photocatalytic activity of neat and silicon-doped titanium(IV) oxide nanofibers prepared by combined Sol-Gel and electrospinning techniques. *J. Nanosci. Nanotech.* 7(2007), 2443-2450.
- N. Negishi, K. T Akeuchi, Preparation of TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts by dip coating using a highly viscous solvent. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 22(2001), 23-31.
- A. Hattori, H. T Ada, High photocatalytic activity of F-doped TiO<sub>2</sub> film on glass. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 22(2001), 47-52.
- N. Smirnova, A. Eremenko, O. Rusina, W. Hopp, L. Spanhel, Synthesis and characterization of photocatalytic porous Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> layers on glass. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 22(2001), 109-113.
- H. Imai, H. Morimoto, A. Tominaga, H. Hirashima, Structural changes in sol-gel derived SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> films by exposure to water vapor. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 10(1997), 45-54.



- 20.X. Chen, S. S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.* 107(2007), 2891-2959.
- 21.K. K. Saini, S. D. Sharma, Chanderkant, M. Kar, D. Singh, C.P. Sharma, Structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films derived by sol-gel dip coating process. *J. Non-Crys. Solids.* 353(2007), 2469-2473.
- 22.N. Negishi, K. Takeuchi, Structural changes of transparent TiO<sub>2</sub> thin films with heat treatment. *Mat. Lett.* 38(1999), 150-153.
- 23.D. R. Baer, P. E. Burrows, A. A. El-Azab, Enhancing coating functionality using nanoscience and nano-technology. *Prog. Org. Coat.* 47(2003), 342-356.
- 24.H. Imai, H. Hirashima, Preparation of porous anatase coating from sol-gel-derived titanium dioxide and titanium dioxide-silica by water-vapor exposure. *J. Am. Ceram. Soc.* 82(1999), 2301-2304.
- 25.H. Ichinose, M. Terasaki, H. Katsuki, Properties of peroxotitanium acid solution and peroxy-modified anatase sol derived from peroxotitanium hydrate. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 22(2001), 33-40.
- 26.A. Matsuda, Y. Kotani, T. Kogure, M. Tatsumisago, T. Minami, Photocatalytic decomposition of acetaldehyde with anatase nanocrystals-dispersed silica films prepared by the sol-gel process with hot water treatment. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 22(2001), 41-46.
- 27.M. Langlet, A. Kim, M. Audier, J. M. Herrmann, Sol-gel preparation of photocatalytic TiO<sub>2</sub> films on polymer substrates. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 25(2002), 223-234.
- 28.P. Kumar, K. Keizer, A.J. Burgraaf, T. Okubo, H. Nagamoto, S. Morooka, Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation. *Nature.* 358 (1992), 48-51.
- 29.P. Kumar, J. Kumar, K. Keizer, Effect of peptization on densification and phase-transformation behavior of sol-gel-derived nanostructured titania. *J. Am. Ceram. Soc.* 77(1994), 1396-1400.
- 30.G. Socrates, Infrared characteristic group frequencies: tables and charts, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons, England, 1994, 62237.
- 31.T. Ivanova, A. Harizanova, M. Surtchev, Formation and investigation of sol-gel TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. *J. Mater. Lett.* 55(2002), 327-333.
- 32.Y.Q. Hou, D. M. Zhuang, G. Zhang, M. Zhao, M.S. Wu, Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film. *Appl. Surf. Sci.* 218(2003), 98-106.
- 33.H. Izutsu, P. K. Nair and F. Mizukami, Physical stabilization of anatase (TiO<sub>2</sub>) by freeze-drying. *J. Mater. Chem.* 7(1997), 855-856.
- 34.J. H. Yang, Y.S. Han, J.H. Choy, TiO<sub>2</sub> thin-films on polymer substrates and their photocatalytic activity. *Thin Solid Films* 495(2006), 266-271.
- 35.Y. Hu, C. Yuan, Low temperature preparation of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin film on polymer substrate by direct deposition from anatase sol. *J. Mater. Sci. Tech.* 22(2006), 239-244.
- 36.R. S. Mane, Y. H. Hwang, C. D. Lokhande, S. D. Sartale, S. H. Han, Room temperature synthesis of compact TiO<sub>2</sub> thin films for 3-D solar cells by chemical arrested route. *Appl. Surf. Sci.* 246(2005), 271-278.