

available online @ www.jcst.icrc.ac.ir نشریه علمی ـ پژوهشی علوم و فناوری رنگ/ ۳ (۱۳۸۸)، ۱۲۹ـ۱۲۱

Journal of Color Science and Teo www.jcst.icrc.ac.ir

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

داود زارع حسین آبادی'، امیر ارشاد لنگرودی ً*، اعظم رحیمی ؓ

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه رنگ، رزین و روکش های سطح، پژوهشکده فرآیند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران ، تهران، صندوق پستی: ۱۴۹۶۵/۱۱۵ ۲- استادیار، گروه رنگ، رزین و روکش های 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: ۱۳۸۸/۱۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۵/۱۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۸/۶/۰۰

در این تحقیق، محلول سل حاوی نانوذرات دی اکسید تیتانیم آناتاز در شرایط ملایم (دمای ۲۰^oC و فشار محیط) با آبکافت تیتانیم نرمال-بوتوکسید درمحیط 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 ۲۰ - ۳۰ نانومتر بوده و به طوریکنواخت درسطح 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 ⁰ ۶۵۰۶ مقایسه شد.

واژههای کلیدی: پوشش، نانوذرات آناتاز، سل ــ ژل، تیتانیم 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-Hossein-abadi¹, A. Ershad-Langroudi^{*1}, A. Rahimi²

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

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



In this study, Anatase TiO₂ sol was synthesized under mild condition (80° C and ambient pressure) by hydrolysis of titaniumbutoxide in acidic aqueous condition and subsequent reflux. Crystalline TiO₂ 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 TiO₂ 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°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 تیتانیم (CTiO) به طور گسترده آغاز شد. ذرات اکسید تیتانیم دارای کاربردهای متنوع و گسترده در زمینههای تولید رنگدانه [۱]، رنگها [۲]، کرمهای ضد آفتاب [۳،۴]، خمیردندان [۵]، ساخت کاتالیزور و باستر آنها افزودنیهای معدنی[۲۱۱-۶] است. در سال ۱۹۷۲ میلادی با کشف اثر فوتوکاتالیستی (CTiO) توسط فوجی شیما و هوندا تحقیقات گسترده در این زمینه آغاز شد که منجر به گسترش زمینه کاربردهای این ماده در فوتوولتائیک و فوتوکاتالیست تا فوتوالکتروکرومیک و سنسور گردید

در دو دهـ گذشـته تـلاشهای بسیاری در جهـت گـسترش سیستمهای فوتوکاتالیستی صورت گرفته است کـه در آن از نـانوذرات کریستالی نیمـههادی اسـتفاده مـیشـود [1۵]. بـا توجـه بـه اینکـه نیمههادی دی اکسید تیتانیم از لحاظ بیولـوژیکی و شیمیایی پایـدار است از خاصیت فوتوکاتالیستی آن تحت تابش نور ماوراء بـنفش بـرای تجزیه بسیاری از مواد شیمیایی خطرنـاک، کـاهش یـونهـای فلـزات سنگین، تخریب نوری باکتری و ویروس استفاده میشود [1۹-۱۶].

دی اکسید تیتانیم 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 تیتانیم در مرکز یک هشت وجهی متشکل از اکسیژن قرار دارد. در روتیل یون های 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 تیتانیم که در یک صفحه قرار دارند متصل است. در روتیل سه زاویهٔ Ti – O – Ti تقریباً ۱۲۰۰ است در حالی که در آناتاز یک زاویه *Ti−O−Ti* حدود ۱۸۰° و دو زاویه دیگر ° ۹۰ هستند. چگالی روتیل ۴,۲ g/cm³ و آناتاز ۴,۲ g/cm³ است. تحقیقات انجام شده توسط مؤلفین نشان میدهد که ساختار روتیل پایدارترین ساختار بعد از عملیات حرارتی در دمای بالای C° ۸۰۰ و فاز غالب است و در دمای بین ℃۸۰۰-۶۵۰ ترکیبی از دو فاز روتیل و آناتاز بوجود میآید و در دمای بین C° ۶۵۰–۴۵۰ فاز آناتاز پایـدار اسـت. همچنـین تحقیقـات انجام شده توسط محققین دیگر که تغییرات فازی را در ساختارهای دی اکسید تیتانیم تهیه شده با آبکافت جزئی از محلول پیش سازه روى بستر سيليكا و شيشه دنبال كردند، نـشان مـيدهـد فـيلم لايـه نشانی شده اولیه آمورف و حاوی گروههای هیدروکسیل و گروههای عاملدار میاشد که با عملیات حرارتی در دمای بیش از ۲۰۰°C این عوامل حذف و در دمای بیش از ۲°۳۰۰ فاز بلوری آناتاز ایجاد می شود و اندازه بلورها از ۵ تا ۵۰ نانومتر با افزایش دمای تکلیس از ۳۰۰ تا C° ۷۰۰ افزایش می یابد [۲۱]. در تحقیق دیگری محققین

نشان دادند که فیلم نازک و شفاف دی اکسید تیتانیم میتواند به روش غوطهوری با عملیات حرارتی در دمای بین C° ۶۵۰-۴۵۰ بـه صورت نانوساختار آناتاز تشکیل شود [۲۲]. همچنین تحقیقات نشان میدهـد با کوچکتر شدن اندازه ذرات دی اکسید تیتانیم به کمتر از ۱۱ نانومتر فاز پایدار از روتیل به سمت آناتاز پیش میرود [۲۳].

روشهای متنوعی برای سنتز فوتوکاتالیزور دی اکسید تیتانیم به کار میروند. این روشها میتوانند به دو دسته کلی تقسیم بندی شوند: روشهای شیمی مرطوب مانند روش سل- ژل^۱ و روشها ای خشک مانند روش ایروسل^۲. روشهای مرطوب رایج ترین روشها برای سنتز این مواد هستند. اخیراً روشهای مختلف سنتز و اثر فوتوکاتالیستی دیاکسید تیتانیم در دو مقاله مروری به طور جامع بررسی شده است [۱۳،۲۰].

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

از جمله محدودیتهای این روشها، دمای بالای فرآیند و یا دمای بالا براي عمليات حرارتي فرآيند تبلور نمونهها است كه احتمال ايجاد ترک و یا کنده شدن فیلم از سطح بستر را به دلیل تنشهای انقباضی و جمع شدگی فیلم پوشش داده شده افزایش می دهد. همچنین نیاز به حرارتدهی در دمای بالا در این روشها، امکان استفاده از آنها را بـر روی بسترهایی 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 تیتانیم یا فیلم آن در دماهای پایین را مقدور می سازد [۱۱،۲۹]. نانوذرات دی اکسیدتیتانیم با ساختار آناتاز با آبكافت ألكوكسيد تيتانيم، سپس لخت وزدايس با اسيد و عمليات هیدروترمال سنتز شدهاند [۱۱،۲۸]. با این حال محلولهای سل اولیه حاوى دى اكسيد تيتانيم نيمه شفاف بودند كه 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 یایداری و کنترل پراکندگی ذرات استفاده شده است [۱۷].

انجام این تحقیق به منظور دستیابی به دو هدف زیر میباشد: ۱ـ تهیه فیلم شفاف حاوی نانوذرات دی اکسید تیتانیم از سل آناتاز که به روش تقطیر بازگشتی در دمای پایین تهیه شده است.

۲_ مقایسه خواص فوتوکاتالیـستی و ریخـتشناسـی ایـن فـیلمهـا بـا فیلمهای تهیه شده از یک نمونه سل تجاری و نیز فیلم متبلور شـده

¹⁻Sol-gel 2- Aerosol

نشریه علمی ـ پژوهشی علوم و فناوری رنگ (۱۳۸۸)

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

۲_ بخش تجربی

۲_۱_ 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 ۵۰۵ E از شرکت Tipe چین تهیه شد. مشخصات نمونه تجاری در جدول ۱ داده شده است.

جدول ۱: مشخصات سل تجاری.		
سل تجاری E ۵۰۵	نمونه	
۸۰–۶۰ نانومتر	متوسط اندازه ذرات	
آناتاز	ساختار بلورى	

اندازه ذرات محلول سل با آزمـون تفـرق نـور لیـزر بـا اسـتفاده از دستگاه SEMATECH LS ساخت کشور فرانـسه انـدازهگیـری شـد. طول موج این دستگاه برابر با ۶۳۳ نانومتر بود.

برای ثبت طیفهای مادون قرمز از دستگاه اسپکتروفوتومتر بروکر (FT-IR Equinox 55 spectrophotometer) اســتفاده شـد. بررسـی ساختار بلوری پوششهای تهیه شده توسط روش تفرق اشعه ایکس در زوایای ۲۵ بین ۵ تا ۲۰ درجه در دسـتگاه ۵۰۰۰ D Siemens صورت گرفت. جهت بررسـی ریخـتشناسـی سـطح پوشـش و انـدازه گیـری ضخامت آن از دسـتگاه میکروسکوپ الکترونـی پویـشی مـدل ۳۶۰ ضخامت آن از دسـتگاه میکروسکوپ الکترونی پویـشی مـدل ۳۶۰ این پوششها با اسپکتروسکوپی ماوراء بنفش ـ مرئـی ارزیـابی شـدند. طیف جذب نور ماوراء بنفش-مرئی پوشـشهـا در ناحیـه طـول مـوج این این یوششها با اسپکتروسکوپی ماوراء بنفش ـ مرئـی ارزیـابی شـدند. UV–Vis Shimadzu UV-PC میکرو شـد ماده از دستگاه کردید. قدام اندازهگیری شد. قبل از انجام آزمون بر روی شیـشههـای پوشـش داده

برای بررسی دقیق تر و نیز مشاهده شکل نانوذرات تهیه شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد که با استفاده از دستگاه ۹۰۸ EM۲۰۸ و با ولتاژ شتابدهنده ۸۰ keV اندازه گیری انجام شد.

۲_۲_ روش کار

آمادهسازی محلول سل: ابتدا تترا ان بوتیل اورتوتیتانات با ایزوپروپانول رقیق شد. سپس به مدت یک ساعت سیستم با سرعت rorpm 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=7) مورت گرفت. جدول ۲ نسبت مولی هر یک از اجزای محلول را نشان میدهد. در ادامه سیستم به مدت هشت ساعت در دمای $2^\circ \cdot \Lambda$ و در محیط کنترل شده اسیدی (PH=۲) تحت تقطیر بازگشتی و همزدن قرارداده شد. این شرایط منجر به تشکیل یک سل شفاف گردیـد که

آمادهسازی بستر و پوششدهی: لاملهای شیشهای با ابعاد ۲۴٫۵ × ۷۶٫۲ × ۲۴٫۵ به عنوان بستر جهت پوشـشدهـی اسـتفاده شدند. بسترها ابتدا با محلول آب و صابون چربیزدایی شدند، سیس با آب دیونیزه و متانول آبکشی شدند و با هوای داغ قبل از پوشـشدهـی كاملاً 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 C[°]۶۵۰ قرار گرفت تا در اثر عملیات حرارتی به صورت ساختار آناتاز متبلور شود. همچنین اثر انجام این عملیات حرارتی روی پایداری پوشش بررسی شد. در نمونه عملیات حرارتی شده دما بتدریج و با سرعت min / min ازدمای محیط تا دمای ۶۵۰°C افزایش یافت و با همین سرعت نیز نمونه به دمای محیط رسانده شد. این پوشـشهـا به ترتیب F۳، F۲ ،F۱ نامگذاری شدند.

ول ۳: نسبتهای مولی به کار رفته برای تهیه محلول سل نانوذرات.

آب / تترا ان بوتیل	استیل استون/	ایزوپروپانول / تترا
تیتانات	تترا ان بوتیل تیتانات	ان بوتیل تیتانات
۱	١	۴.

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 الکترونی عبوری نیاز به آمادهسازی نمونه است. برای اندازه گیری اندازه نانوذرات موجود 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 ۲۳ نیز آمادهسازی نمونه به شرح زیر صورت گرفت. ابتدا با دقت مقداری از فیلم از سطح بستر برداشته شد ودر هاون عقیق پودر گردید. سپس این پودر دریک بشر حاوی ۲۰ میلیلیتر اتانول ریخته شد و در حمام فراصوت با نام Julabo Labortechnik GMBH و مدل مسپس 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 فوریه صورت گرفت.

اثر فوتوكاتالیستی پوششهای تهیه شده با تجزیه محلول متیلن بلو ا تحت تابش نور ماوراء بنفش اندازه گیری شد. راکتور نوری مورد استفاده یک استوانه شیشه ای با حجم ۱۰۰ میلی لیتر بود. ابت. دا یک سری محلول متیلن بلو با غلظت های 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 می توان غلظت متیلن بلو را در حین فرآیند تجزیه فوتوکاتالیستی اندازه گیری کرد. محلول متیلن بلو ۵۰ میکرو مولار حاوی یوشش فوتوکاتالیست برای انجام آزمایش به کار برده شد. در تمام آزمایـشات قبـل از تـابش نـور ماوراء بنفش محلول متيلن بلو حاوى پوشش فوتوكاتاليست به مدت ۳۰ دقیقه برای رسیدن به تعادل جـذب / واجـذب در محـل تاریـک نگهداری شد. راکتور حاوی پوشش فوتوکاتالیست در یک جعبه چـوبی با ابعاد (۳۰cm×۳۷×۴۰) که دارای یک لامپ ماوراء بنفش (UVC-18w-Philips) مى باشد قرار داده شد. به طورى كه لامب ماوراء بنفش در فاصله ۲۰cm از فیلم فوتوکاتالیست قرار داشت. در فواصل زمانی معین از محلول نمونه گیری 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

با آزمون تفرق نور (LLS) اندازه گیری شد. شکل ۱ نتایج حاصل از این اندازه گیری را برای نمونه F۱ نشان می دهـد. همـان طـور کـه در ایـن شـکل مـشاهده مـیشـود انـدازه ذرات موجـود در سـل در محـدوده ۲۰۰۱-۵ نانومتر هستند و متوسط آنها ۴۰ نانومتر مـی باشـد. شـکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونـی عبـوری گرفتـه شـده از پوشـش F1 را نشان می دهد. همان طور که در ایـن شـکل مـشاهده مـیشـود، ذرات کروی تیتانیا به صورت یکنواخت در پوشش حاصل پراکنده شدهانـد و متوسط اندازه آنها بین ۴۰-۳۰ نانومتر می باشد. در مورد ذرات موجـود مشاهده می شود حرارت دهی در دمای ۲۵ موجب رشـد ذرات تـا مشاهده می شود حرارت دهی در دمای ۶۵۰۰ موجب رشـد ذرات تـا در پوشش F۳ نیز همان طور کـه انتظـار مـیرفـت و در شـکل ۳ نیـز مشاهده می شود حرارت دهی در دمای ۲۵ موجب رشـد ذرات تـا در بوشـش ۲۶ نیز معان و تجمع آنها شده است. اندازه نانوذرات در پوشـش منابراین، نانوذرات تهیه شده به روش سلـژل بـا تقطیـر بازگـشتی در دمای پایین منجر به اندازه ذراتی کمتـر نـسبت بـه نمونـه تجـاری و همچنین نمونه عملیات حرارتی شده می شود.



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.

نشریه علمی ـ پژوهشی علوم و فناوری رنگ (۱۳۸۸) www.SID.ir

¹⁻ Methylene Blue (MB)

²⁻ Adsorption/desorption



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

۲-۲ 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 ۲۰۰۰۰-۴۰۰۰ 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

پهـن مـشاهده شده بـین ^۱-۳۶۰۰ سات مربـوط بـه ارتعاشـات کشـشی گـروههای هیدروکسیل مـیباشـد. پیکی کـه در محـدوده ^۱-۱۶۴۰ مـشاهده مـیشـود مربـوط بـه آب اسـت [۳۰]. پیکهای مشخصه مربوط به گروه OR تترا ان بوتیل اورتوتیتانـات در ^۱-۲۰ ما۲۵ مـ ۱۰۲۰ و ۱۰۴۰ ظاهر میشود و از آنجا که هیچ پیکی در این محدوده مشاهده نشده است میتوان نتیجـه گرفـت کـه آبکافت کامل صورت گرفته است. در نهایت میتوان به پیکهای مشاهده شده در محدودهی ^۱-۲۰۰ 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 نـشان داده است. تحقیقات نـشان داده است کـه حرارتدهی در دماهای بالا (C⁰ ۶۵۰ - ۴۰۰) برای به دست آوردن پودر آناتاز لازم است [۲۲-۲۱]. همان طور که شکل نشان میدهـد زوایـای تفرق ۲۵ پوششهای F۱ و F۲ در ۲۵,۳۱، ۲۹٫۸۱ و ۵۳٫۹۱ میباشند کـه بـه ترتیـب نـشاندهنـده صـفحات و(۱۰۱)، (۴ ۰۰) و (۱۰۵) ساختار آناتاز میباشند [۳۳، ۳۲].



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



شکل ۵: بررسی ساختاربلوری پوشش F۱ و مقایسه آن با پوشش F۳.

۳_۴_ خواص ریختشناسی

شکلهای ۹-۶ تصاویر میکرسکوپ الکترونی پویشی از سطح پوششهای تهیه شده دی اکسید تیتانیم از نمونههای ۲۲، ۲۲ را نشان میدهد. شکلهای ۶ و ۷ مربوط به سطح پوششهای ۲۱ و ۲۲ است. همان طور که در این تصاویر مشاهده می شود یکسری نقاط روشن در سطح به طور یکنواخت توزیع شدهاند که آنها احتمالاً مربوط به برجستگیهای سطح در اثر تبخیر حلال و اجزای آلی می باشند [۴۳]. همچنین هیچ گونه ترک یا جدایی پوشش از بستر و یا تجمع ذرات در این تصاویر دیده نمی شود. شکل ۸ تصویری از پوشش ۳۲ را نشان میدهد. همان طور که ذکر شد در این پوشش عملیات تبلور نانوذرات آناتاز در 2°۶۵۰ و با سرعت سرد شدن و گرم شدن کنترل قسمتهایی از پوشش ترک خوردگی و جدایی از بستر واضح است که قسمتهایی از پوشش ترک خوردگی و جدایی از بستر واضح است که علت آن را می توان 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 ۴۱ شده در دمای پایین میباشد. شکل ۹ تصویر سطح مقطع پوشش ۲۱ را بر روی بستر شیشهای نشان میده.د. چنان که از سطح مقطع

شکست نمونه مشاهده می شود شیارها و خطوط حاصل از شکست در همان راستا در بستر ادامه یافته که می تواند چسبندگی خوب پوشـش بر روی بستر را تائید کند. همچنین ضخامت فـیلم F۱ از ایـن تـصویر اندازه گیری شد. نتیجه نشان دهنده پوششی با ضخامت در حدود ۵-۴ میکرون است.

۳_۵_ بررسی خواص نوری

شکل ۱۰ طیف جذب طول موج ۸۰۰-۳۰۰ نانومتر را برای پوششهای F۱ ، F۲ و F۲ نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می شود در ناحیه مرئی (طول موج بیشتر از ۴۰۰ نانومتر) برای هر سه نمونه عبور به خوبی صورت گرفته است و میزان جذب کمتر از ۲٫۵ می باشد که می تواند 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 به شدت افزایش یافته و تمایل به خمیدگی در طیفها مشاهده می شود. لبه جذب نسبتاً واضح است و نمونههای عملیات حرارتی شده F۳ و همچنین تقطیر بازگشتی F۱ در این محدوده جذب تقریباً یکسانی نشان می دهند با این حال شروع جذب برای نمونه ۲۱ از F۲ کمتر و در ادامه رفتار تقریباً مشابه برای هر دو نمونه در محدوده زیر قرمز مشاهده می شود و تفاوت معنی داری بین این دو منحنی در

نشریه علمی ـ پژوهشی علوم و فناوری رنگ (۱۳۸۸)



شکل ۱۰: طیف جذب طول موج ۸۰۰–۳۰۰ نانومتر پوشش های F۲، F۱ و F۲.

طول موج کمتر مشاهده نمی شود که این می تواند احتمالاً به این معنی باشد که هر چند اندازه ذرات در نمونه F۱ کمتر از F۳ 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 F1 یک جابجایی طیف در مقایسه با نمونه های F۳ و F۱ در ناحیه زیر قرمز مشاهده می شود به طوری که شروع طیف جذب حدود ۲۴۲ نانومتر است که این جابجایی احتمالاً می تواند به متوسط اندازه ذرات کمتر نسبت داده شود [۲۲-۲۱،۳۴].

مطالعات محققین همچنین نشان میهد استفاده از عامل کی لیت ساز استیل استون در مقایسه با نمونه بدون آن سبب افزایش شفافیت و تشکیل نانوذرات تک پاشیدگی می شود و لبه جذب را در نمونه های آناتاز از تقریباً ۳۸۵ نانومتر به تقریباً ۳۱۵ نانومتر و محدوده آبی جابجا می کند [۳۴].

۳_۶_ بررسی اثر فوتوکاتالیستی

خاصیت فوتو کاتالیستی یکی از مشخصات ویژه ساختار بلوری آناتاز نانوذرات دی اکسید تیتانیم می باشد [۷] شکل ۱۱ تغییرات غلظت متیلن بلو را در حضور و عدم حضور پوشش های ۲۹، ۲۲ و ۲۳ در زمانهای مختلف نشان می دهد. همان طور که در این شکل نشان داده شده است تجزیه متیلن بلو بدون حضور فوتو کاتالیست حتی بعد از ۱۲۰ دقیقه قابل توجه نیست اما با استفاده از پوشش ۲۱ بعد از ۶۰ دقیقه تجزیه تقریباً کاملی صورت گرفته است. از این شکل مشخص می شود که پوشش های ۲۲ و ۲۳ دارد. دو دلیل برای این پدیده قابل ذکر است. اول این که اندازه ذرات در پوشش ۲۱ کوچکتراز پوشش های ۲۲ و ۳۳ است.



شكل ۶: تصوير سطح پوشش F۱ با ميكروسكوپ الكترون پويشي.



شکل ۷: تصویر سطح پوشش F۲ با میکروسکوپ الکترون پویشی.



شکل ۸ تصویر سطح پوشش F۳ با میکروسکوپ الکترون پویشی.



شکل ۹: تصویر سطح مقطع پوشش F۱ با میکروسکوپ الکترون پویشی.



شکل ۱۱: بررسی اثر فوتوکاتالیستی پوششهای تهیه شده.

هرچه اندازه ذره کوچک باشد مساحت سطح مخصوص که فاکتور مهمی در به دست آوردن کارایی بیشتر خاصیت فوتوکاتالیستی است افزایش مییابد دوم آنکه، هرچه اندازه ذره کوچکتر باشد باعث کاهش ترکیب زوج الکترون-حفره می مود و در نتیجه اثر فوتوکاتالیستی افزایش مییابد [20].

۵_ مراجع

for mixed-phase nanocrystalline titania processed via sol-gel solvent mixing and calcinations. *J. Phys. Chem. C*, 112(2008), 11345-11356.

- 11.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.
- 13. 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, TiO₂ photocatalysts and diamond electrodes. *Electrochim. Acta*. 45(2000), 4683-4690.
- 15.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.
- 16.N. Negishi, K. T Akeuchi, Preparation of TiO₂ thin film photocatalysts by dip coating using a highly viscous solvent. J. Sol-Gel Sci. Tech. 22(2001), 23-31.
- 17.A. Hattori, H. T Ada, High photocatalytic activity of F-doped TiO₂ film on glass. J. Sol-Gel Sci. Tech. 22(2001), 47-52.
- 18.N. Smirnova, A. Eremenko, O. Rusina, W. Hopp, L. Spanhel, Synthesis and characterization of photocatalytic porous Fe3⁺/TiO₂ layers on glass. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 22(2001), 109-113.
- 19.H. Imai, H. Morimoto, A. Tominaga, H. Hirashima, Structural changes in sol-gel derived SiO₂ and TiO₂ films by exposure to water vapor. J. Sol-Gel Sci. Tech. 10(1997), 45-54.

۴_ نتیجهگیری

در این تحقیق، محلول سل حاوی نانوذرات دی اکسید تیتانیم با ساختار بلوری آناتاز با روش دما پایین در شرایط اسیدی و ۵°۸۰ تحت تقطیر بازگشتی تهیه شد. سپس با روش پوششدهی چرخشی یک پوشش نازک از این محلول سل بر روی شیشه اعمال گردید. ساختار بلوری و ریختشناسی و خواص فوتوکاتالیستی این پوشش با پوششهای تهیه شده از محلول سل تجاری ۵۰۵ E 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 کوچکتر و ریختشناسی یکنواختتر نسبت به سایر پوششها بود. همچنین برتری خاصیت فوتوکاتالیستی این پوشش نسبت به دو نوع پوشش دیگر تهیه شده با تجزیه متیلن بلو بعد از در ع

1- Electrone-hole

- 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, TiO₂ 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.
- 4. R. Zallen, M. P. Moret, The optical absorption edge of brookite TiO₂. *Solid State Commun.* 137(2006), 154-157.
- S. A. Yuan, W. H. Chen, S. S. Hu, Fabrication of TiO₂ 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 TiO₂-anatase thin films prepared by solgel. *Appl. Catal. B: Environ.* 86(2009), 1-7.
- 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.
- 9. N. Serpone, E. Pelizetti (Eds.), Photocatalysis fundamentals and applications, Wiley, New York, 1989.
- 10.A. Zachariah, K. V. Baiju, S. Shukla, K. S. Deepa, J. James, K. G. K. Warner, Synergistic effect in photocatalysis as observed

Journal of Color Science and Technology(2009)

نشریه علمی ـ پژوهشی علوم و فناو*ر*ی رنگ (۱۳۸۸) *WWW.SID.ir*

- 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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 dioxidesilica 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 peroxo-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 solgel 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 TiO₂ 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-gelderived nanostructured titania. J. Am. Ceram. Soc. 77(1994), 1396-1400.
- 30.G. Socrates, Infrared characteristic group frequencies: tables and charts, 2nd Ed., John Wiley & Sons, England, 1994, 62237.
- T. Ivanova, A. Harizanova, M. Surtchev, Formation and investigation of sol-gel TiO₂–V₂O₅ 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 (TiO₂) by freeze-drying. *J. Mater. Chem.* 7(1997), 855-856.
- 34.J. H. Yang, Y.S. Han, J.H. Choy, TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂ thin films for 3-D solar cells by chemical arrested route. *Appl. Surf. Sci.* 246(2005), 271-278.