



تهیه پوشش‌های دی اکسید تیتانیم آلیایده شده با آهن به روش پوشش دهی چرخشی پیش ماده پلیمری و بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری آنها تحت تابش نور مرئی

مهرناز فراگوزلو^{۱*}، یداله گنج خانلو^۲

۱- استادیار، گروه پژوهشی نانومواد و نانوفناوری، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- دانشجوی دکتری، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران، صندوق پستی: ۳۱۶-۳۱۷۸۷

تاریخ دریافت: ۹۰/۱۱/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۱/۲/۳۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۱۲/۲۰

چکیده

دی اکسید تیتانیم نانومتری به دلیل کاربردهای فراوان در نیمه هادی‌ها، حسگرها، مواد آنتی‌باکتریال و بهداشتی، فوتوکاتالیزورها و سلول‌های خورشیدی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در این تحقیق، پوشش‌های نانوساختاری دی اکسید تیتانیم خالص و آلیایده شده با آهن به روش پوشش دهی چرخشی پیش ماده پلیمری تهیه شدند. نمونه‌های تهیه شده توسط روش‌های پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی FT-IR، طیف‌سنجی UV-Vis و میکروسکوپ نیروی اتمی بررسی گردیدند. در ادامه، اثر افزودن آهن بر فعالیت فوتوکاتالیزوری آنها به وسیله تخریب متیل نارنجی تحت تابش نور مرئی بررسی شد. نتایج نشان داد که در پوشش نانوساختاری دی اکسید تیتانیم خالص تهیه شده با روش فوق، هر دو فاز روتایل و آناتاز وجود دارند در حالی که در پوشش نانوساختاری دی اکسید تیتانیم آلیایده شده با آهن فاز آناتاز پایدار شده و فاز روتایل به طور کامل حذف می‌شود. همچنین افزودن آهن در غلظت‌های کمتر از ۱ درصد مولی باعث بهبود خواص فوتوکاتالیزوری TiO_2 می‌شود در حالی که در غلظت‌های بالاتر، خواص فوتوکاتالیزوری کاهش می‌یابد. این نتایج با پیش‌بینی‌های حاصل از تحلیل داده‌های لبه جذب و الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها هم‌خوانی خوبی دارد. در نتیجه مشخص شد که میزان بهینه آلیاژ با یون آهن برای دستیابی به بهترین فعالیت فوتوکاتالیزوری پوشش‌های نانوساختاری دی اکسید تیتانیم تهیه شده به روش پوشش دهی چرخشی پیش ماده پلیمری حدود ۰٫۳ درصد مولی می‌باشد.
واژه‌های کلیدی: پوشش نانوساختاری، دی اکسید تیتانیم، فوتوکاتالیزور، آلیاژ، آهن، پوشش دهی چرخشی، پیش ماده پلیمری.

Preparation of Iron Doped Titanium Dioxide Coatings via Spin-Coating of Polymeric Precursor and Investigation of their Photocatalytic Activity Under Visible Light Irradiation

M. Gharagozlou^{1*}, Y. Ganjkanlou²

¹ Department of Nanomaterials and Nanotechnology, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

² Materials and Energy Research Center, P.O. BOX: 14155-4777, Karaj, Iran

Received: 16-02-2012

Accepted: 20-05-2012

Available online: 08-02-2013

Abstract

Nanosized titanium dioxide has received much attention because of many applications in semiconductors, sensors, antibacterial and hygienic materials, photocatalysts and solar cells. In this study, pure and iron doped titanium dioxide nanostructured coatings were prepared by spin-coating of polymeric precursor method. Prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), FT-IR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy and atomic force microscopy. The effect of iron addition on their photocatalytic activity under visible light irradiation was investigated by the degradation of methyl orange. Results showed that for the nanostructured coating of pure titanium dioxide prepared by the above method, both anatase and rutile have been observed. While for iron doped nanostructured coatings the anatase phase has been stabilized and rutile phase has been completely excluded. Also, the addition of iron at concentrations less than 1 mole percent increases the TiO_2 photocatalytic properties, while higher concentrations decrease the photocatalytic properties. These results are in good agreement with the predictions of the absorption edge data and X-ray diffraction pattern of samples. As a result it was found that the optimum amount of iron ions doped in nanostructured titanium dioxide coatings prepared by polymeric precursor spin coating method was determined to be 0.3 mole percent to achieve the best photocatalytic activity. *J. Color Sci. Tech.* 6(2013), 313-319 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Nanostructured coating, Titanium dioxide, Photocatalyst, Doping, Iron, Spin-coating, Polymeric precursor.

۱- مقدمه

در نهایت به دلیل وجود ممانعت فضایی در پیش‌ماده پلیمری حاصل، از اگلومراسیون و رشد ذرات حین عملیات حرارتی جلوگیری شده و نانوذرات با اختلاط در حد مولکولی و اگلومراسیون کم تولید می‌شوند [۱۶-۲۲]. به علاوه در اثر سوختن پلی‌استر و ترکیبات آلی گازهای زیادی طی عملیات حرارتی خارج می‌شوند که باعث می‌شوند لایه یا پودر با تخلخل و سطح ویژه بالا به دست آید.

در این کار روش پوشش‌دهی چرخشی به عنوان یک روش تکرارپذیر، ساده، با قابلیت تولید لایه‌هایی یکنواختی بالا و ارزان [۲۳] برای لایه‌نشانی انتخاب گردید.

یکی از مهم‌ترین موضوعات در تحقیقات فوتوکاتالیزوری، افزایش حساسیت طیفی فوتوکاتالیست‌ها به نور مرئی که بیش از ۵۰٪ از نور خورشید را تشکیل داده است [۵]، می‌باشد. تاکنون تحقیقات زیادی در این زمینه انجام شده است ولی گزارشی در زمینه مطالعه فعالیت فوتوکاتالیستی پوشش‌های نانوساختاری دی‌اکسید تیتانیم تهیه شده با روش پوشش‌دهی چرخشی پیش‌ماده پلیمری و بررسی اثر افزودن آهن در تخریب متیل نارنجی تحت تابش نور مرئی انجام نشده که در این تحقیق به آن پرداخته شده است. به علاوه تحولات فازی ناشی از افزودن آهن و تاثیر آن بر رفتار فوتوکاتالیستی نیز در این کار بررسی شده است که کمتر در مراجع به آن پرداخته شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

تمام واکنشگرهای مورد استفاده، دارای خلوص بالا و ساخت شرکت مرک و فلوکا می‌باشند. در تمام موارد از آب مقطر دی‌یونیزه استفاده شد. مشخصات مواد به کار رفته در این تحقیق در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: مشخصات مواد به کار رفته.

نام	فرمول شیمیایی	خلوص	شرکت سازنده
تیتانیم	$Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$	>۹۷٪	فلوکا
تترا ایزو پروپوکسید			
نیترات آهن (III)	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	>۹۹/۸٪	مرک
اتیلن گلیکول	$C_2H_6O_2$	>۹۹/۹٪	مرک
اسید سیتریک	$C_6H_8O_7$	>۹۹/۹٪	مرک

۲-۲- روش کار

در این تحقیق از تیتانیم تترا ایزوپروپوکسید (TTIP) به عنوان پیش‌ماده تیتانیم و نیترات آهن (III) $Fe(NO_3)_3$ به عنوان منبع آهن استفاده شد. ابتدا محلول آبی این دو نمک با درصدهای مولی ۱، ۳،

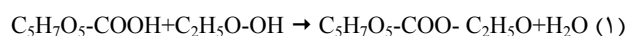
در میان اکسیدهای معدنی نیمه هادی دی‌اکسید تیتانیم یکی از ترکیباتی است که فعالیت فوتوکاتالیزوری (فوتواکسیداسیون) خوبی دارد و تحقیقات زیادی برای بررسی و کاربردی کردن این مشخصه مهم دی‌اکسید تیتانیم صورت گرفته است [۲، ۱]. همچنین دی‌اکسید تیتانیم به دلیل پایداری شیمیایی، عدم سمیت و هزینه کم مورد توجه فراوانی است. روتایل، آنتاز و بروکیت سه فاز متداول دی‌اکسید تیتانیم می‌باشند که از این میان دو فاز آنتاز و بروکیت (بخصوص آنتاز) فعالیت فوتوکاتالیزوری مطلوبی دارند [۳]. با این وجود، کاربرد فوتوکاتالیزوری تیتانیم دی‌اکسید به دو دلیل محدود شده است [۴]:

۱- شکاف نوار تیتانیم دی‌اکسید در ناحیه فرابنفش قرار دارد این در حالی است که تنها ۳٪ از طیف نور خورشید در ناحیه فرابنفش قرار دارد [۵].

۲- جفت‌شدن سریع الکترون - حفره در ساختار دی‌اکسید تیتانیم باعث از بین رفتن فعالیت فوتوکاتالیزوری آن می‌شود.

لذا در سال‌های اخیر روش‌های مختلفی برای اصلاح انرژی شکاف نوار و افزایش فعالیت نوری دی‌اکسید تیتانیم انجام گرفته است که از آن جمله می‌توان به کاهش اندازه ذرات، افزایش سطح ویژه، جفت‌کردن دی‌اکسید تیتانیم با سایر نیمه هادی‌ها، اصلاح دی‌اکسید تیتانیم با فلزات و غیر فلزات و افزایش فعالیت دی‌اکسید تیتانیم اشاره نمود [۱۴-۱۶]. به نظر می‌رسد که آلیاژ با یون آهن به دلیل قیمت کمتر آن در مقایسه با فلزات نجیب آینده بهتری دارا می‌باشد. به علاوه گزارش شده است که افزودن آهن لبه جذب دی‌اکسید تیتانیم را به سمت نور مرئی انتقال می‌دهد و لذا انجام واکنش‌های فوتوکاتالیزوری تحت نور با انرژی کمتر را محتمل می‌کند [۱۵].

امروزه حذف آلوده‌کننده‌های آلی از پساب‌ها مسأله بسیار مهمی است و تحقیقات بی‌شماری به آن اختصاص یافته است. یکی از روش‌های کارآمد برای تصفیه پساب‌ها به کارگیری فوتوکاتالیزورها است. فعالیت فوتوکاتالیزوری دی‌اکسید تیتانیم در واکنش‌های مختلف رنگبری، ارتباط مستقیمی با سطح ویژه آن دارد و با افزایش سطح ویژه به شدت افزایش می‌یابد. از این رو تولید ساختارهای نانومتری و متخلخل دی‌اکسید تیتانیم برای کاربردهای فوتوکاتالیزوری مطلوب است. روش پیش‌ماده پلیمری یک روش ساده و سریع برای تهیه نانو اکسیدهای معدنی می‌باشد که طی آن، واکنش پلی استریفیکاسیون بین سیتریک اسید و اتیلن گلیکول رخ داده و یون‌های فلزی نیز در پلی‌استر به دام می‌افتند (واکنش ۱).

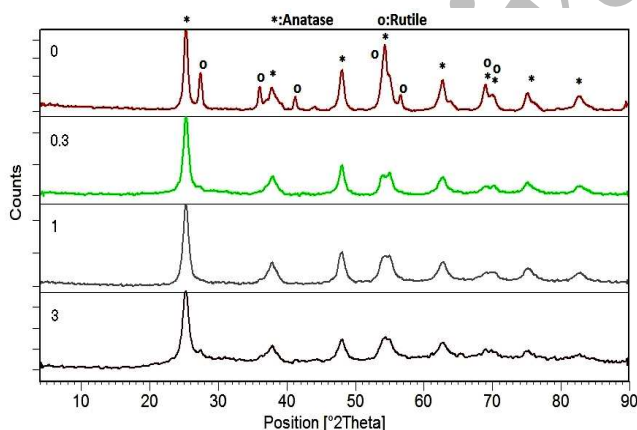


افزودن آهن به دلیل شعاع یونی متفاوت با تیتانیم ایجاد کرنش و اعوجاج در شبکه می‌کند و وجود اعوجاج در شبکه از رشد اندازه بلورکها جلوگیری می‌کند [۲۵]. لذا فاز آناتاز را پایدار می‌کند. اندازه بلورکها برای فاز آناتاز از روی پیک اصلی محاسبه شدند. به منظور شناسایی و ارزیابی خواص نمونه‌های تهیه شده، روش‌های زیر به کار گرفته شد. در مواد بلوری، پهنای پیک تفرق پرتو X با کاهش اندازه بلورکها افزایش می‌یابد. پهنای پیک در نصف ارتفاع به تعداد صفحات انعکاس‌دهنده بلوری بستگی دارد. برای محاسبه اندازه بلورکها، از عرض پیک بیشینه در نصف ارتفاع در رابطه شرر^۱ [۱۵] استفاده شد.

$$D = \frac{0.98 \times \lambda}{\sqrt{\beta_{obs}^2 - \beta_{std}^2} \times \cos(\theta)} \quad (1)$$

D اندازه بلورکها (بر حسب nm)، β_{obs} میزان پهنای پیک در نصف ارتفاع (بر حسب رادیان) و β_{std} میزان پهن شدن پهن شدن است که مقدار عددی آن برای دستگاه استفاده شده در این کار، برای ۲۵ تقریبی ۲۵ درجه برابر با ۰،۰۹ درجه می‌باشد که باید به رادیان تبدیل گردیده و در رابطه قرار داده شود. λ طول موج پراش که در این کار برابر CuK_{α} یعنی ۰،۱۵۴۱۸ nm می‌باشد و θ زاویه پراش می‌باشد.

در شکل ۲ تاثیر افزودن آهن بر روی اندازه بلورکهای دی اکسید تیتانیم در فاز آناتاز نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن آهن اندازه بلورکها کاهش می‌یابد.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده خالص و با مقادیر مختلف آهن (برچسب طیفها درصد مولی آهن را در آن نمونه مشخص می‌کند).

1- Scherrer

۰،۳، ۰ یون آهن تهیه گردید. سپس اتیلن گلیکول و اسید سیتریک به عنوان عوامل پلیمریزاسیون با نسبت جرمی ۶۰:۴۰ به محلول فوق اضافه گردید. محلول در دمای ۹۰ °C به مدت ۱ ساعت همزده شد. در نهایت سل حاصل با ادامه هم‌زدن در دمای حدود ۹۰ °C تغلیظ شده و ژل شفاف به دست می‌آید. با استفاده از روش پوشش‌دهی چرخشی با سرعت اولیه ۱۰۰۰ rpm بمدت ۱۰ ثانیه و سپس ۵۰۰۰ rpm به مدت ۴۰ ثانیه بر روی شیشه‌های آهکی سوددار لایه‌نشانی شد. سپس در دمای ۴۵۰ °C به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی گردید. پیش از مرحله لایه‌نشانی، شیشه‌های آهکی سوددار ابتدا توسط آب و صابون و سپس آب مقطر و استن شستشو داده شدند و نهایتاً با محلول اسید سولفوریک: آب اکسیژنه (۳۰٪) به نسبت حجمی ۳: ۱ شستشو داده شدند.

نانوپوشش‌های تهیه شده با استفاده از آزمون‌های پراش پرتو X، میکروسکوپ نیروی اتمی و همچنین طیف‌سنجی در محدوده نور مرئی و فرابنفش بررسی گردیدند. الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Philips PNA-analytical diffractometer با تابش CuK_{α} ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) و ولتاژ و آمپر به ترتیب ۵۰ KV و ۲۵۰ mA و در محدوده ۲θ -۵ تا ۷۰ درجه ثبت گردید. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی توسط دستگاه AFMNanoscope IIIA Veeco NanoMan گرفته شد. داده‌های طیف‌سنجی نیز توسط دستگاه GretagMacbeth Spectrophotometer ColorEye7000-A در محدوده ۲۰۰-۷۰۰ nm (مرئی و فرابنفش) جمع‌آوری گردید. برای بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری، محلول مرجع متیل نارنجی با غلظت ۵۰ میکرومولار تهیه گردید. پوشش‌های تهیه شده در آن قرار داده شده و ۳۰ دقیقه در تاریکی نگهداری شدند تا تعادل ایجاد شود. سپس ۳ ساعت تحت تابش نور مرئی با استفاده از لامپ هالوژنی ۵۰۰ W به عنوان شبیه‌ساز نور خورشید قرار گرفتند و سپس جذب محلول‌ها اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

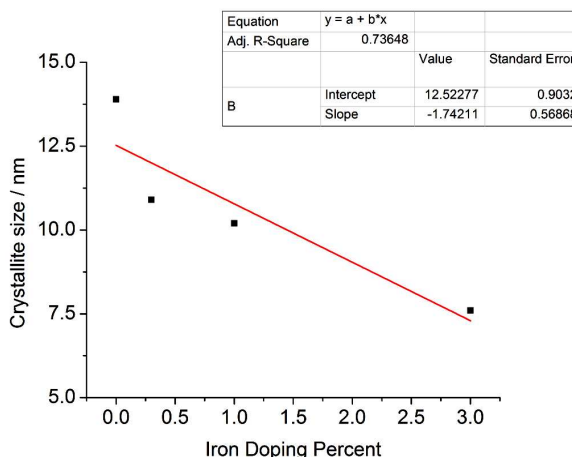
شکل ۱ طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها را نشان می‌دهد. برچسب طیفها درصد مولی آلیبیدن با یون آهن را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه دی اکسید تیتانیم خالص دو فاز آناتاز و روتایل وجود دارند در حالی که در نمونه‌های آلیبده شده با آهن فقط فاز آناتاز وجود دارد. به عبارتی افزودن یون آهن در ساختار دی اکسید تیتانیم فاز آناتاز را پایدار می‌کند.

گزارش شده است که در اندازه‌های خیلی ریز بلورکها، فاز آناتاز و بروکیت از لحاظ ترمودینامیکی پایدارترند در حالی که با افزایش اندازه بلورکها فاز روتایل پایدار می‌شود. غالباً اگر اندازه دانه‌ها بالای ۵۰ نانومتر باشند آنگاه فقط فاز روتایل مشاهده می‌شود [۲۴]. از آنجا که

1000 cm^{-1} با ارتعاشات خمشی پیوند Ti-O مرتبط دانست.

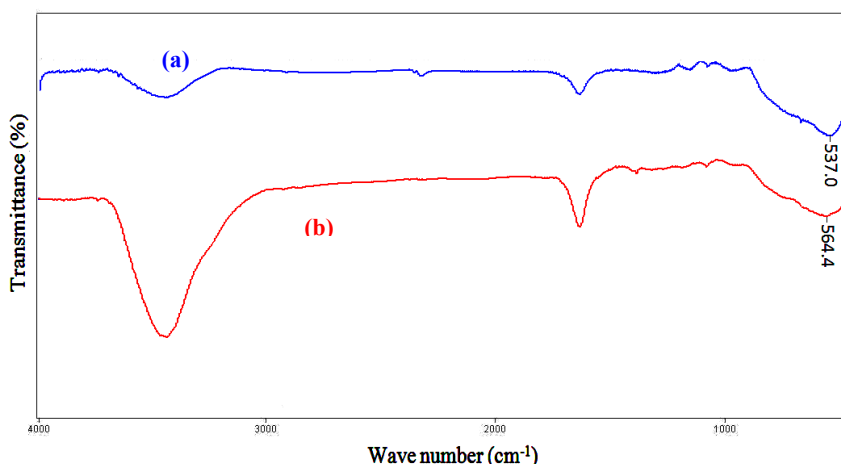
تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از نمونه‌های تهیه شده در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ریخت نمونه‌ها بسیار شبیه هم می‌باشد و تغییرات منظم و محسوسی بین زبری سطح (مقدار زبری در بالای تصاویر آورده شده است) نمونه‌ها و اندازه دانه‌های محاسبه شده از داده‌های AFM مشاهده نمی‌شود. ساختار متخلخل لایه‌ها در توپوگرافی تصاویر بخوبی قابل مشاهده است. از آنجا که واکنش فوتوکاتالیزوری پدیده‌ای سطحی می‌باشد و افزایش سطح آن را بهبود می‌بخشد لذا ساختار مشاهده شده در نمونه‌های تهیه شده برای کاربرد فوتوکاتالیزوری بسیار مناسب می‌باشد.

طیف جذب نمونه‌های تهیه شده در محدوده نور مرئی و فرابنفش در شکل ۵ بر حسب عدد موج نشان داده شده است. از آنجا که عدد موج رابطه مستقیم با انرژی و رابطه معکوس با طول موج دارد در اینجا طیف عبور بر حسب عدد موج نشان داده شده تا انرژی لبه جذب به راحتی قابل مقایسه باشد. لبه جذب طیف‌ها در محدوده 25000 cm^{-1} تا 26000 cm^{-1} قابل مشاهده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزودن آهن لبه جذب را به سمت عدد موج‌های کمتر انتقال می‌دهد و بیشترین انتقال لبه جذب به سمت نور مرئی در نمونه حاوی ۰٫۳ درصد مولی آهن مشاهده می‌شود. انتقال طیف جذب به سمت نور مرئی را می‌توان به ایجاد ترازهای انرژی واسطه بین نوار هدایت و ظرفیت دی اکسید تیتانیوم ارتباط داد. در غلظت‌های بالاتر آهن به دلیل اعوجاج بیش از حد شبکه و همچنین انبساط شبکه لبه جذب به سمت نور فرابنفش حرکت می‌کند [۲۶].

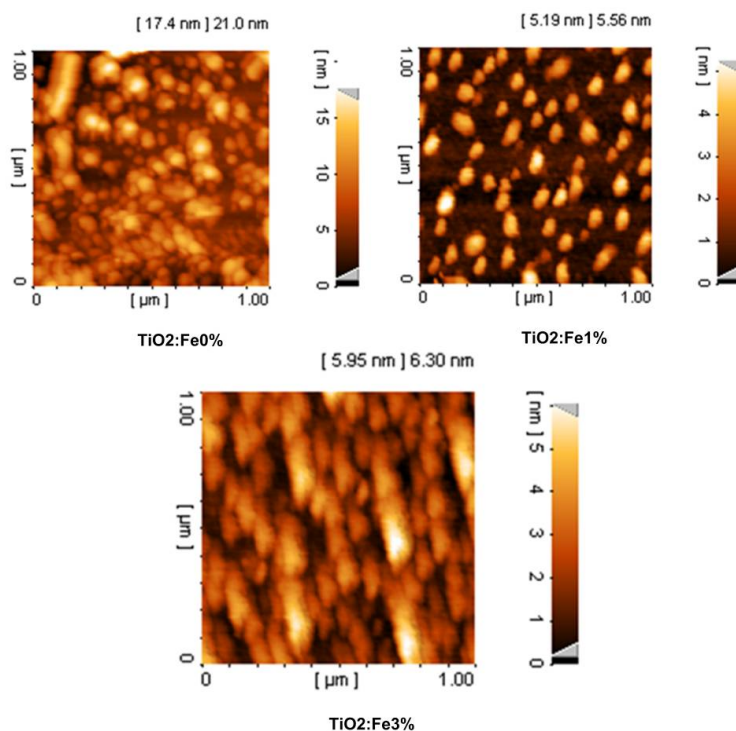


شکل ۲: تاثیر افزودن آهن بر روی اندازه بلورک‌های دی اکسید تیتانیوم در فاز آناکاز.

طیف‌های FT-IR تیتانیوم دی‌اکسید خالص و آلیاژ شده با آهن در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در طیف FT-IR هر دو نمونه مشاهده می‌شود وجود نوارهای ارتعاشی در 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های OH روی سطح و یا آب جذب شده سطحی می‌باشد. نوار ارتعاشات خمشی متناظر با آن در 1630 cm^{-1} مشاهده می‌شود. نوار مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Ti-O تیتانیوم دی‌اکسید خالص در 537 cm^{-1} و در نمونه آلیاژ شده با آهن به مقادیر بیشتر، 564 cm^{-1} ، جابجا شده است. طیف FT-IR هر دو نمونه هیچ نوازی مربوط به اکسید فلز نشان نمی‌دهد [۲۱، ۲۲] که علت آن را می‌توان به کم بودن مقدار آهن و در نتیجه شدت پایین نوار و همچنین همپوشانی ارتعاشات خمشی پیوند Fe-O در کمتر از



شکل ۳: طیف FT-IR تیتانیوم دی‌اکسید خالص (a) و آلیاژ شده با آهن ۱٪ مولی (b).



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی نمونه‌های تهیه شده خالص و آلاینده شده با مقادیر مختلف آهن. پارامترهای زبری (Ra) در بالای تصاویر آورده شده است.

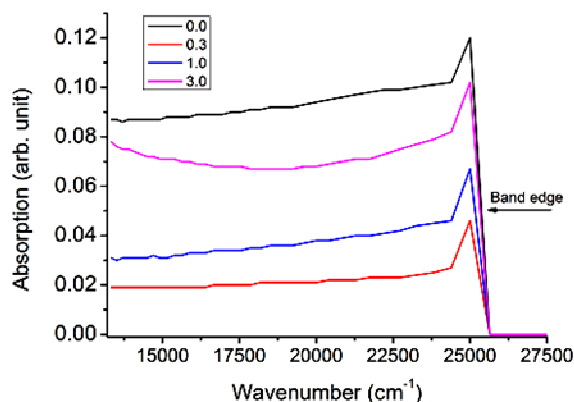
تحت تابش نور مرئی بررسی شد. متیل اورانژ دارای دو نوار جذبی می‌باشد که یکی در ناحیه مرئی در طول موج ۴۶۲ nm و دیگری در ناحیه فرابنفش در طول موج ۲۷۳ nm قرار گرفته است [۲۷]. این دو نوار جذبی را می‌توان به ترتیب به ساختار مزدوج ساخته شده پیوند آزو و حلقه آروماتیک نسبت داد.

شکل ۶ طیف جذب محلول متیل اورانژ را قبل و پس از انجام واکنش فوتوکاتالستی به مدت ۳ ساعت را نشان می‌دهد. در اثر تخریب در حضور نانوکاتالیزورها از شدت هر دو پیک متیل نارنجی کاسته می‌شود.

همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه حاوی ۰,۳ درصد مولی آهن کمترین میزان جذب را دارد. از آنجا که میزان جذب محلول با غلظت متیل نارنجی ارتباط دارد می‌توان نتیجه‌گیری کرد که نمونه حاوی ۰,۳ درصد مولی آهن بهترین فعالیت فوتوکاتالیزوری (کمترین میزان جذب) را از خود نشان می‌دهد. درصد تخریب فوتوکاتالیزوری محلول متیل نارنجی توسط با استفاده از رابطه ۲ محاسبه می‌شود [۱۹] که در شکل ۷ نشان داده شده است:

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

X: درصد کارایی تخریب متیل نارنجی، C₀: غلظت اولیه محلول رنگزا، C: غلظت محلول رنگزا پس از تابش است.

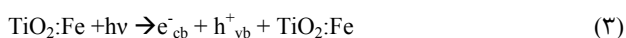


شکل ۵: طیف جذب نمونه‌های تهیه شده خالص و آلاینده شده با مقادیر مختلف آهن.

متیل نارنجی یک رنگزای اسیدی است که برای رنگرزی پشم و ابریشم و لکه گذاری مورد استفاده قرار می‌گیرد. متیل نارنجی جزء رنگزاهای مونوآزو است که در تیتراسیون اسید - بازها به عنوان شناساگر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۷]. به دلیل کاربرد گسترده رنگزای متیل نارنجی در صنعت نساجی و اهمیت حذف متیل نارنجی به عنوان آلاینده محیط زیست از پساب‌ها، فعالیت فوتوکاتالیزوری نمونه‌های تهیه شده روی تخریب فوتوکاتالیزوری محلول متیل نارنجی

متیل نارنجی می‌تواند به موارد مختلفی از جمله لبه جذب بهتر این نمونه (نزدیکتر بودن آن به محدوده نور مرئی)، میزان فاز آاناتاز بیشتر (نسبت به نمونه بدون آهن)، اعوجاج کمتر و بلورینگی بیشتر (نسبت به نمونه‌های حاوی مقادیر بیشتر آهن) و همچنین جلوگیری آهن از ترکیب زوج الکترون و حفره نسبت داده شود.

واکنش فوتوکاتالیزوری و واکنش تخریب متیل نارنجی در رابطه‌های ۳ تا ۷ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود در ابتدا در اثر تابش نور و جذب آن توسط تیتانیم دی‌اکسید زوج الکترون (در نوار هدایت، e_{cb}^-) و حفره (در نوار ظرفیت، h_{vb}^+) ایجاد می‌شوند. سپس حفره ایجاد شده در لایه ظرفیت با گروه OH^- آب واکنش داده و رادیکال OH^\bullet را تولید می‌کند. در مرحله بعد الکترون لایه هدایت نیز با اکسیژن حل شده در آب واکنش داده و یون سوپراکسید تولید می‌شود. سپس متیل نارنجی با رادیکال OH^\bullet واکنش داده و آب، CO_2 و HNO_3 را تولید می‌کند. در فرآیند تخریب فوتوکاتالیزوری رنگ‌راه‌های آزو معمولاً پیوند آزو ($N=N$) مورد حمله قرار می‌گیرند [۱۲].

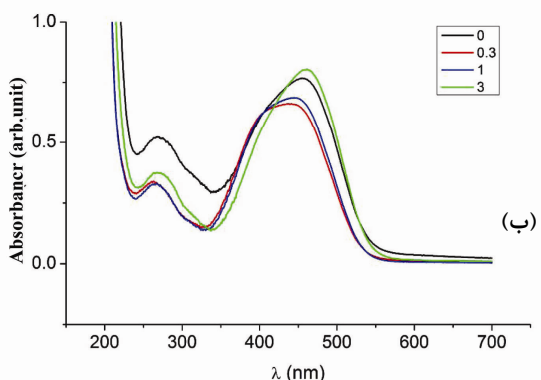
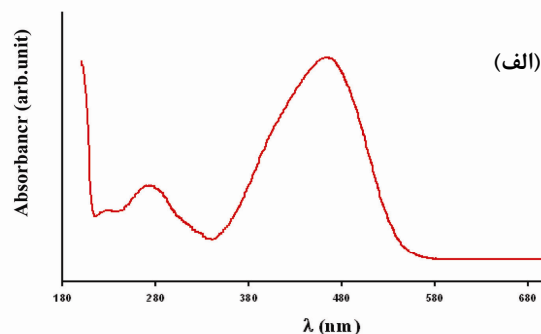


۴- نتیجه‌گیری

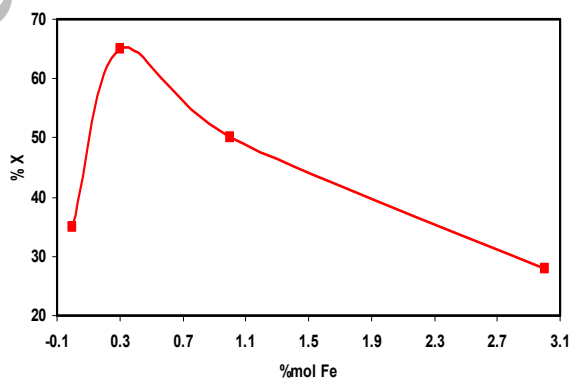
بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری پوشش‌های نانوساختاری دی‌اکسید تیتانیم تهیه شده با روش پوشش‌دهی چرخشی پیش‌ماده پلیمری و بررسی اثر افزودن آهن در تخریب متیل نارنجی تحت تابش نور مرئی برای اولین بار در این تحقیق انجام شد. نتایج نشان داد که افزودن یون آهن در ساختار دی‌اکسید تیتانیم فاز آاناتاز را پایدار می‌کند و همچنین لبه جذب را به سمت نور مرئی انتقال می‌دهد. به عبارت دیگر افزودن یون آهن دو تراز با اختلاف انرژی باریک‌تر تولید می‌کند و منجر به مصرف انرژی کمتر می‌شود. در نتیجه به عنوان تله‌ای برای الکترون یا حفره ایجاد شده نیز عمل می‌کند و از جفت‌شدن سریع الکترون - حفره جلوگیری کرده، طول عمر حامل‌های بار را افزایش می‌دهد و باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری می‌شود. میزان بهینه افزودن یون آهن در دی‌اکسید تیتانیم برای دستیابی به بهترین فعالیت فوتوکاتالیزوری در این تحقیق ۰.۳٪ مولی تعیین گردید.

تشکر و قدردانی

این پژوهش از حمایت بنیاد ملی نخبگان، از محل اعتبار پژوهش و نوآوری به پژوهشگران نخبه با پشتیبانی مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ انجام گرفته است که از آنها تشکر و قدردانی می‌گردد.



شکل ۶: طیف جذب محلول متیل نارنجی (۲۵ میکرو مولار) پس از انجام واکنش فوتوکاتالیزوری در حضور نمونه‌های تهیه شده خالص (الف) و آلائیده شده با مقادیر مختلف آهن (ب).



شکل ۷: منحنی درصد تخریب محلول متیل نارنجی پس از انجام واکنش فوتوکاتالیزوری در حضور نمونه‌های تهیه شده خالص و آلائیده شده با مقادیر مختلف آهن.

نتایج نشان می‌دهد که در نور مرئی فعالیت فوتوکاتالیزوری نمونه دی‌اکسید تیتانیم آلائیده شده به مراتب بیشتر از دی‌اکسید تیتانیم خالص می‌باشد. این امر نشان می‌دهد که در این تحقیق با اصلاح پهنای نوار پوشش‌های نانوساختاری دی‌اکسید تیتانیم انرژی باند ممنوعه را به ناحیه مرئی انتقال داده می‌شود. فعالیت فوتوکاتالیزوری بهتر نمونه حاوی ۰.۳ درصد مولی آهن با ۶۵ درصد کارایی تخریب

۵- مراجع

1. M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* 44(2010), 2997-3027.
2. D. Zare-Hossein-abadi, A. E.-Langroudi, A. Rahimi, Preparation of anatase nanoparticles thin film coatings by Sol-gel method at low temperature and investigation of their photocatalytic activities. *J. Color Sci. Technol.* 3(2009), 121-129.
3. A. D. Paolaa, G. Cufaloo, M. Addamoa, M. Bellarditaa, R. Campostrinib, M. Ischiab, R. Ceccatob, L. Palmisanoa, Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions. *Colloids Surf. A.* 317(2008), 366-376.
4. I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl. Catal. B.* 49(2004), 1-14.
5. R. S. Yamasaki, Intensity variations of ultraviolet, visible, and Near Infrared Bands of Terrestrial Solar Radiation. *J. Paint Technology.* 43(1971), 75-83.
6. M. M. Hukovi, M. C. Ceri, Anodic oxidation of titanium: Mechanism of non-stoichiometric oxide formation. *Surf. Sci.* 24(1985), 273-283.
7. F. Gervais, J. F. Baumard, Lo phonon-plasmon coupling in non-stoichiometric rutile TiO₂. *Solid State Commun.* 21(1977), 861-865.
8. F. Millot, C. Picard, Oxygen self-diffusion in non-stoichiometric rutile TiO₂ at high temperature. *Solid State Ionics.* 28-30, Part 2(1988), 1344-1348.
9. J. F. Marucco, J. Gautron, P. Lemasson, Thermogravimetric and electrical study of non-stoichiometric titanium dioxide TiO₂ between 800 and 1100°C. *Solid State Commun.* 37(1981), 2-3.
10. R. S. Sonawane, M. K. Dongare, Sol-gel synthesis of Au/TiO₂ thin films for photocatalytic degradation of phenol in sunlight. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 243(2006), 68-76.
11. Y. Zhu, W. Wei, Y. Dai, B. Huang, Tuning electronic structure and photocatalytic properties by Ag incorporated on (001) surface of anatase TiO₂. *Appl. Surf. Sci.* 258(2012), 4806-4812.
12. P. Kokila, V. Senthilkumar, K. P. Nazeer, Preparation and photo catalytic activity of Fe³⁺-doped TiO₂ nanoparticles. *Arch. Phys. Res.* 2(2011), 246-253.
13. R. S. Sonawane, B. B. Kale, M. K. Dongare, Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. *Mater. Chem. Phys.* 85(2004), 52-57.
14. J. H. An, B. H. Kim, J. H. Jeong, Preparation of vanadium-doped TiO₂ thin films on glass substrates. *J. Ceram. Process. Res.* 6(2005), 163-166.
15. M. C. Wang, H. J. Lin, T. S. Yang, Characteristics and optical properties of iron ion (Fe³⁺)-doped titanium oxide thin films prepared by a sol-gel spin coating. *J. Alloys Compd.* 473(2009), 394-400.
16. J. F. S. Bitencourt, A. Ventieri, K. A. Goncalves, E. L. Pires, J. C. Mittani, S. H. Tatumi, A comparison between neodymium doped alumina samples obtained by Pechini and sol-gel methods using thermo-stimulated luminescence and SEM. *J. Non-Cryst. Solids.* 356(2010), 2956-2959.
17. A. Worayingyong, P. Kangvansura, S. Ausadasuk, P. Praserttham, The effect of preparation: Pechini and Schiff base methods, on adsorbed oxygen of LaCoO₃ perovskite oxidation catalysts. *Colloids Surf. A.* 315(2008), 217-225.
18. S. Wang, C. An, Y. Zhang, Z. Zhang, Y. Qian, Ethanothermal reduction to MoO₂ microspheres via modified Pechini method. *J. Cryst. Growth.* 293(2006), 209-215.
19. R. Malekfar, G. Ahmadi, A. Cheraghi, J. Rohollahnejad, F. Sahraiyian, M. Khanzadeh, Micro-Raman scattering of KTP (KTiOPO₄) nanocrystallites synthesized by modified sol-gel Pechini method. *Vib. Spectrosc.* 51(2009), 308-312.
20. X. Lu, T. S. Pine, D. R. Mumm, J. Brouwer, Modified Pechini synthesis and characterization of Y-doped strontium titanate perovskite. *Solid State Ionics.* 178(2007), 1195-1199.
21. M. Cerqueira, R. S. Nasar, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, Synthesis and characterization of PLZT by the Pechini method and partial oxalate. *Mater. Lett.* 35(1998), 166-171.
22. M. T. Hernandez, M. Gonzalez, Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating. *J. Eur. Ceram. Soc.* 22(2002), 2861-2868.
23. D. B. Mitzi, Solution Processing of Inorganic Materials, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2009, 51.
24. M. Rezaee, S. M. M. Khoie, K. H. Liu, The role of brookite in mechanical activation of anatase to rutile transformation of nanocrystalline TiO₂: An XRD and Raman spectroscopy investigation. *Cryst. Eng. Comm.* 13(2011), 5055-5061.
25. A. Mohammadi, J. Badraghi, A. B. Moghaddam, Y. Ganjkhanlou, M. Kazemzad, S. Hosseini, Synthesis of Er₂O₃ nanoparticles and Er₂O₃ Nanoparticle/Polyaniline deposition on the surface of stainless steel by potentiostatic deposition. *Chem. Eng. Technol.* 34(2011), 56-60.
26. L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, V. Naumov, V. Chernyak, T. Khalyavka, V. Kshnyakin, Effect of iron-group ions on the UV absorption of TiO₂. *Ukr. J. Phys. Opt.* 9(2008), 197-207.
27. M. S. Masouda, H. H. Hammud, Electronic spectral parameters of the azo indicators: methyl red, methyl orange, PAN, and fast black K-salt. *Spectrochim. Acta A.* 57(2001), 977-984.