

آماده‌سازی پوشش‌های نانو TiO_2 دوپ شده با هر دو یون نیتروژن و سریم و بررسی خواص فتوکاتالیستی آنها

نسرین احمدی^{۱*}، علی نعمتی^۲، مهران صولتی هاشجین^۳، کاوه ارزانی^۴ و علی جمشیدی^۵

۱- دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات تهران، دانشکده مهندسی مواد، تهران، ایران

۲- دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی مواد

۳- دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پزشکی

۴- دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشکده مهندسی مواد

۵- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد میبد، دانشکده مهندسی مواد، میبد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۰۷/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۰۹/۱۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۱۰/۰۸

چکیده

پوشش‌های نانو TiO_2 خالص و دوپ شده با سریم و نیتروژن به روش سل-ژل و غوطه‌وری بر روی سطح شیشه-سرامیک آی پی اس ایمپرس ۲ ایجاد شد. نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای $550^\circ C$ عملیات حرارتی شدند. سپس ساختار بلوری نمونه‌ها با استفاده از تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) و ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد مطالعه قرار گرفت و خواص نوری آنها به کمک طیف سنج جذبی انعکاسی UV-Vis و در پایان اثر فتوکاتالیستی از طریق اندازه‌گیری میزان تخریب و تجزیه متیل اورانژ بر اثر تابش نور (طول موج $\lambda=366\text{ nm}$) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با دوپ سریم و نیتروژن در ساختار TiO_2 ، فاز اصلی نمونه‌ها آاناتاز است و با افزایش میزان دوپ اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد. از طرف دیگر جذب نور TiO_2 دوپ شده با افزایش دوپ سریم و نیتروژن، افزایش می‌یابد و دوپ سریم باعث می‌شود طیف جذبی به سمت محدوده مرئی حرکت کند و مشخص گردید که پوشش‌های TiO_2 دوپ شده فعالیت فتوکاتالیستی قوی‌تری نسبت به TiO_2 خالص دارند. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که دوپ سریم (با نسبت درصد سریم به تیتانیوم: ۱/۰) و دوپ نیتروژن (با نسبت مقدار اوره به تترا ان بوتیل تیتانات: ۰/۲۵) در ساختار TiO_2 خواص فتوکاتالیستی فاز آاناتاز TiO_2 را بهبود می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: فتوکاتالیست، سل-ژل، آاناتاز، شیشه-سرامیک.

۱- مقدمه

($3/2\text{ eV}$) فقط در محدوده UV فعال می‌شود، از طرف دیگر ساختار آن بگونه‌ای است که زوج الکترون-حفره تهییج شده توسط نور UV به راحتی باهم جفت می‌شوند و این سبب می‌شود خواص فتوکاتالیستی TiO_2 کاهش یابد [۴-۶]. دوپ فلزات، غیرفلزات و عناصر نادر خاکی روش‌هایی هستند که برای بهبود خواص فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم به کار می‌روند [۵،۷]. اخیراً دوپ

دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) به علت خواص برجسته‌ای از جمله پایداری شیمیایی و فیزیکی خوب، غیرسمی بودن، فعالیت فتوکاتالیستی زیاد و جذب کافی نور و ترازهای انرژی خاص به عنوان یک فتوکاتالیست مؤثر شناخته شده است [۱-۳]. اما TiO_2 به علت گاف انرژی بزرگ

* عهده‌دار مکاتبات: نسرین احمدی

نشانی: تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، دانشکده مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۱-۴۴۸۶۵۱۵۴، دورنگار: ۰۲۱-۴۴۸۰۴۱۸۱، پست الکترونیکی: ahmadi.nasrin@hotmail.com

و محلول سوم با سرعت یک قطره بر ثانیه و با همزدن با سرعت ۵۰۰ rpm به ترکیب محلول ۱ و ۲ اضافه شد و طی ۲ ساعت با سرعت ۷۰۰ rpm آن را همزده، تا سل پایداری بدست آید. سپس پایه با سرعت ۰/۵ mm/s درون سل مورد نظر غوطه‌ور و با همان سرعت از آن خارج شد. نمونه‌ها پس از خشک شدن در دسیکاتور مرطوب، درون کوره الکتریکی در دمای °C ۵۵۰ و طی ۲ ساعت عملیات حرارتی شدند. با تغییر در مقادیر اولیه نیترات سریم ۶ آبه و اوره میزان دوپ نیتروژن و سریم درون ساختار TiO_2 را تغییر داده و ۴ نمونه مختلف به شرح ذکر شده در جدول ۱ ساخته شد.

جدول ۱: معرفی نمونه‌ها و فرمولاسیون آنها.

Ce/Ti%	Urea/TBT	TiO ₂	نمونه
۰	۰	TiO ₂	A
۰/۳٪	۰/۲۵	TiO ₂	B
۱٪	۰/۲۵	TiO ₂	C
۱٪	۱	TiO ₂	D

۲-۲- شناسایی

سپس نمونه‌های پوشش داده شده تحت آنالیزهای گوناگون قرار گرفتند. پراش پرتو X توسط دستگاه XRD مدل Philips و ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) Auto probe مدل CP ساخت Park Scientific Instrument تهیه شد. طیفسنجی UV-Vis توسط دستگاه JASCO V 570 انجام گردید.

۲-۳- آزمایش فعالیت فتوکاتالیستی

برای اندازه‌گیری میزان خاصیت فتوکاتالیستی نمونه‌های لایه نازک نانو TiO_2 و اثر دوپ N و Ce در آنها میزان تخریب متیل اورانژ با غلظت ۵ ppm را توسط دستگاه طیفسنج UV-Vis مدل Varian Cary 100 مبنای اندازه‌گیری قرار داده و ۷۰ cc متیل اورانژ را بر روی سطح هر نمونه با اندازه ۱ cm² ریخته و تحت نور UV با طول موج ۳۶۶ nm و فاصله ۴۰ cm قرار داده و هر ۲۰ دقیقه مقدار ۲ cc از آن را برداشته و طیفسنجی کرده، و این کار

غیرفلزات از جمله C، N، F، S و O در کریستال آناتاز گزارش شده است [۳]. مطالعاتی نیز در زمینه دوپ عناصر نادر خاکی مثل Ln، Nd، Eu، Ce و غیره در ساختار TiO_2 وجود داشته، که فعالیت در محدوده مرئی را گزارش می‌کنند [۲،۳،۷].

در تحقیق حاضر، اثر دوپ همزمان N و Ce درون ساختار TiO_2 مورد بررسی قرار گرفته است. دوپ Ce به عنوان فلز واسطه (به علت تراز ۴f خاص) لبه جذب را به سمت محدوده نور مرئی جابجا می‌کند [۴،۸،۹] و دوپ N با ایجاد تراز فرعی (به علت مشارکت تراز p در واکنش) گاف انرژی را باریک کرده و لبه جذب را در محدوده نور مرئی گسترش می‌دهد [۳،۹].

به این طریق می‌توان امیدوار بود که TiO_2 دوپ شده با Ce و N به یک فوتوکاتالیست مفید در محدوده مرئی تبدیل شود. فیلم‌های نازک فتوکاتالیستی نسبت به فتوکاتالیست‌های پودری پر کاربردتر می‌باشند. با روش پوشش‌دهی سل-ژل می‌توان ریزساختار، ترکیب و ضخامت فیلم را با تغییر در ترکیب محلول و شرایط رسوب‌دهی به راحتی کنترل کرد و فیلم‌هایی با سطح ویژه بزرگ را فراهم کرد، که دستیابی به خواص فوتوکاتالیستی را مساعد و مطلوب می‌سازد [۱۰،۱۱]. هدف از انجام این تحقیق دستیابی به یک پوشش دارای ساختار نانو TiO_2 با خواص فتوکاتالیستی مناسب است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- آماده‌سازی

برای ساخت نمونه‌ها از روش سل-ژل (غوطه‌وری) استفاده شد. پایه مصرفی برای پوشش‌دهی از جنس شیشه-سرامیک با نام تجاری آی پی اس ایمپرس ۲ است. برای تهیه سل N-Ce-TiO₂ ابتدا تترا ان بوتیل تیتانات ساخت شرکت مرک Merck (۹۸٪) در نیمی از اتانول (خالص مرک) مورد نیاز به عنوان حلال حل شد.

در بشر دوم، اسید نیتریک مرک Merck (۶۳٪) و آب دی‌یونیزه در ۵٪ اتانول حل شده و در بشر سوم نیترات سریم ۶ آبه محصول شرکت آلفا ایزر Alfa Aesar (با خلوص بالای ۹۹/۵٪) و اوره ساخت شرکت اکروس Acros (با خلوص بالای ۹۹/۵٪) را در نیم دیگری از اتانول حل کرده

$$X = 100 / (1 + 1.256(I_R / I_A)) \quad (1)$$

X: درصد فاز آناتاز

I_A : شدت پیک متناظر با صفحه (۱۰۱) آناتاز

I_B : شدت پیک متناظر با صفحه (۱۱۰) روتایل

$$D = k \lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

k: ثابت شرر (Scherrer) ($k = 0.9$)

λ : طول موج ($\lambda = 0.1541 \text{ nm}$)

θ : نصف زاویه پراش

D: اندازه کریستال بر حسب آنگستروم

β : عرض نصف ارتفاع پیک پراش مربوط به صفحه مورد

نظر (بر حسب رادیان)

جدول ۲: درصد و اندازه بلورک‌های فاز آناتاز نمونه‌ها.

نمونه	درصد فاز آناتاز	اندازه بلورک آناتاز (nm)
A	٪۸۷/۹۳	۴۱: (۱۰۱) ۱۳: (۲۰۰)
B	٪۹۱/۳۹	۳۳: (۱۰۱) ۱۳: (۲۰۰)
C	٪۹۳/۱۰	۲۸: (۱۰۱) ۱۱: (۲۰۰)
D	٪۹۰/۵۱	۲۲: (۱۰۱) ۱۰: (۲۰۰)

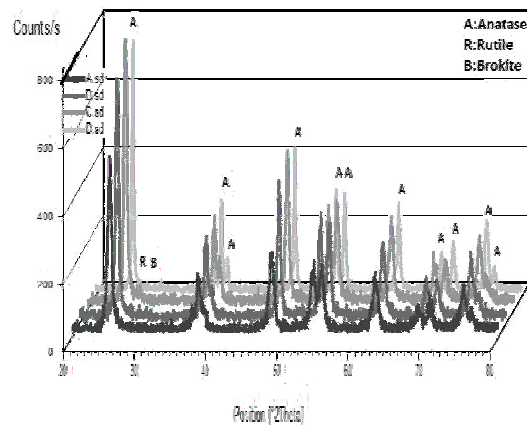
از طرف دیگر طبق نتایج جدول ۲ و شکل ۲ (ب) با دوپ Ce و N به سیستم و با افزایش دوپ اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد. دوپ سریم به کنترل اندازه بلورک‌ها منجر می‌گردد. زیرا شعاع یون Ce^{3+} و Ce^{4+} خیلی بزرگ‌تر و D از شعاع یونی Ti^{4+} است، بنابراین مشکل است که وارد شبکه کریستالی TiO_2 شود و جایگزین Ti^{4+} گردد. بنابراین یون‌های سریم بیشتر تمایل به تشکیل کمپلکس با اکسیژن سطح TiO_2 را دارند و بنابراین رشد کریستال TiO_2 را متوقف می‌کنند [۱، ۸]. از طرف دیگر طبق الگوهای پراش عرض پیک صفحه کریستالی (۱۰۱) با اضافه کردن دوپ نیتروژن پهن می‌شود و این سبب کاهش اندازه بلورک‌ها می‌گردد [۱].

تا ۱۲۰ دقیقه ادامه می‌یابد، تا اثر افزودنی‌های سریم و نیتروژن بر خواص نمونه‌های نانو TiO_2 بررسی گردد.

۳- نتایج و بحث

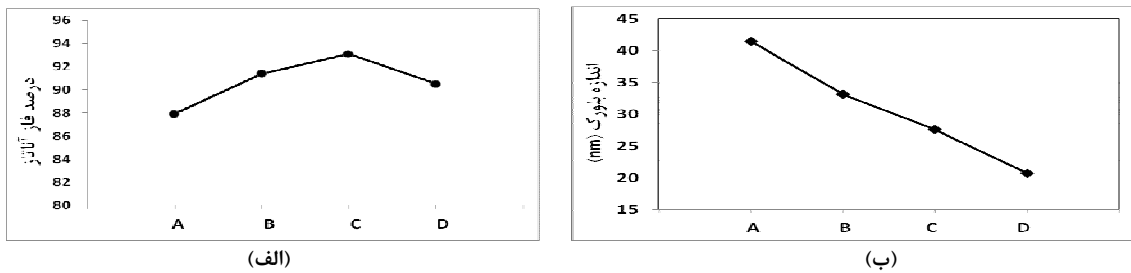
۳-۱- بررسی ساختار کریستالی و XRD

نمونه‌ها را تحت آنالیز XRD قرار داده و نتایج آنها بررسی شد. همانگونه که مشاهده می‌شود هیچ پیکی به غیر از آناتاز و روتایل دیده نمی‌شود که نشان‌دهنده این امر است که Ce و N دوپ شده وارد ساختار کریستالی TiO_2 شده‌اند [۴، ۸].

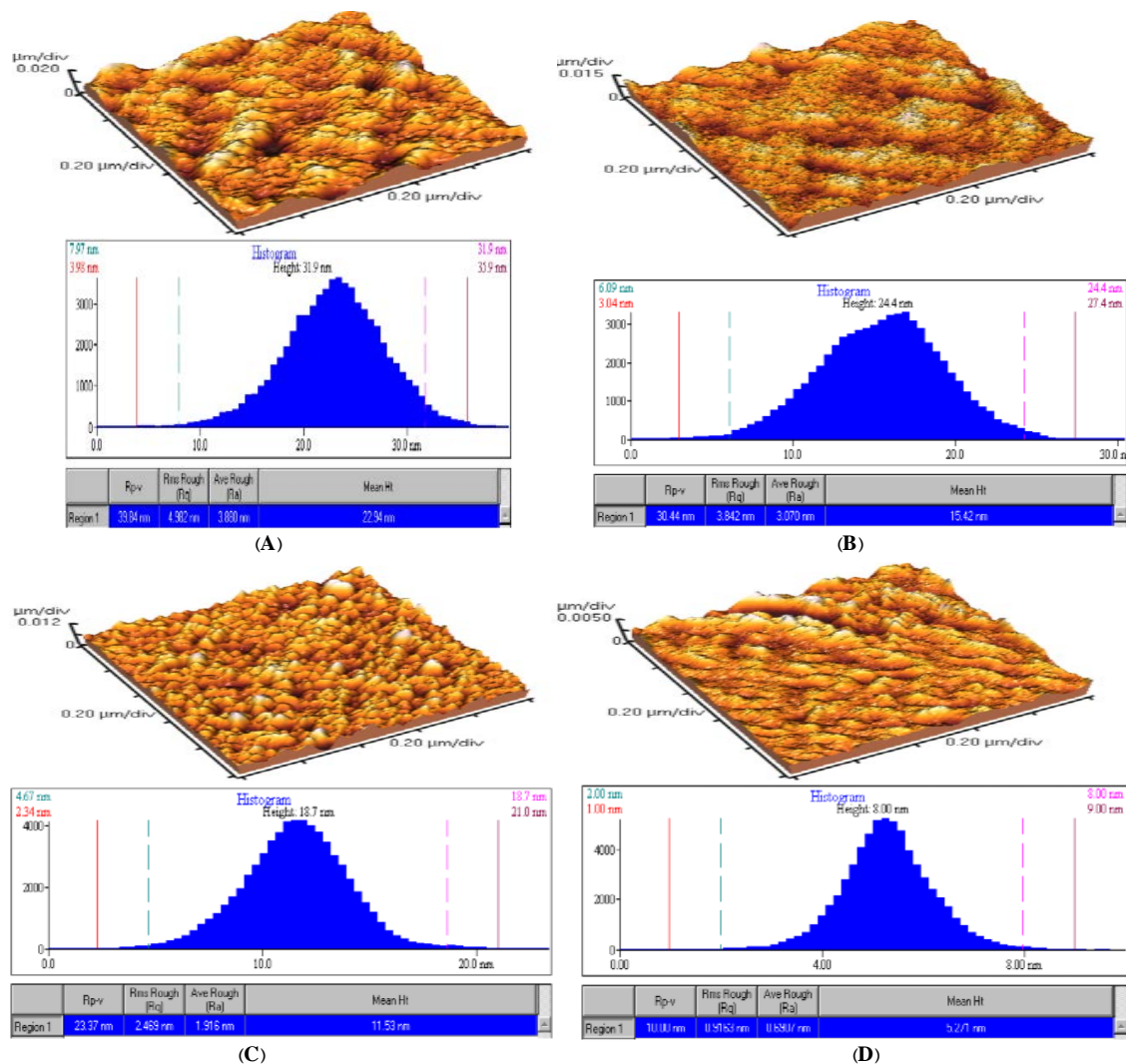


شکل ۱: الگوهای پراش پرتوی X نمونه‌های A، B، C و D

طبق نتایج جدول ۲ و شکل ۲ (الف) دیده می‌شود که در کل نمونه‌هایی که حاوی Ce و N می‌باشند، فاز آناتاز بیشتر از نمونه TiO_2 خالص (A) است. زیرا دوپ سریم در سیستم استتال آناتاز به روتایل را به تأخیر می‌اندازد. زیرا Ce^{4+} به علت شعاع یونی بزرگ‌تر نمی‌تواند جانشین Ti^{4+} شود و از این رو Ce کریستال آناتاز را احاطه می‌کند و در سطح مشترک Ti^{4+} توسط Ce^{4+} جایگزین شده و مواضع اکتاهدرال ایجاد می‌کند. واکنش بین Ti تتراهدرال و Ti اکتاهدرال مانع از استتال فازی آناتاز به روتایل می‌گردد و با دوپ N در سیستم حتی در دماهای بالای عملیات حرارتی نیز می‌توان فاز آناتاز در سیستم داشت [۱، ۴، ۱۲، ۱۳]. برای محاسبه درصد فاز آناتاز از فرمول ۱ [۴، ۱۳، ۱۴] و برای محاسبه اندازه بلورک آناتاز از فرمول ۲ استفاده شد [۱، ۸].



شکل ۲: (الف) روند تغییرات درصد فاز آناز و (ب) روند تغییرات اندازه بلورک‌های نمونه‌های A، B و C و D.



شکل ۳: ریزساختار سطح توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نمونه‌ها (A) نمونه خالص، (B) (۰/۲۵ N, ۱/۱ Ce - TiO₂) (C) (۰/۲۵ N, ۳/۱۰ Ce - TiO₂) (D) (۱ N, ۱/۱ Ce - TiO₂)

۲-۳- بررسی ریزساختار سطح توسط (AFM)

برای بررسی ریزساختار سطح، نمونه‌ها که به صورت پوشش بر روی شیشه-سرامیک هستند، توسط میکروسکوپ نیروی اتمی با مد تماسی مورد ارزیابی قرار

گرفتند. در کل دیده می‌شود که همه نمونه‌های دوپ شده توسط N و Ce نسبت به نمونه TiO₂ خالص (A) ذرات ریزتری با زبری سطح کمتری دارند. زیرا همانگونه که گفته شد با دوپ N و Ce (به خصوص Ce) درون ساختار

افزایش می‌دهد. از طرف دیگر مشاهده می‌شود که در نمونه‌های دوپ شده لبه جذب به سمت طول موج‌های قرمز جابجا می‌شود. این امر مربوط به دوپ Ce و به تله انداختن الکترون توسط جفت Ce^{3+} ، Ce^{4+} و تشکیل جای خالی اکسیژن در ساختار TiO_2 می‌باشد. در کل واکنش‌های نوری در نمونه‌های دوپ شده بهبود می‌یابد [۱۷-۱۴، ۱۵].

۳-۴- بررسی خاصیت فتوکاتالیستی

برای بررسی و مقایسه میزان فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های پوششی نانو TiO_2 خالص و اثر دوپ N و Ce در آنها، میزان تخریب متیل اورانژ طبق آزمایش بیان شده توسط دستگاه طیف سنج UV-Vis اندازه‌گیری شد. برای مقایسه این نمونه‌ها طبق فرمول (۳) ثابت سرعت واکنش تخریب (k) محاسبه می‌شود [۴]:

$$- \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = kt \quad (3)$$

K: ثابت سرعت واکنش

t: زمان (min)

C_0 : غلظت اولیه متیل اورانژ

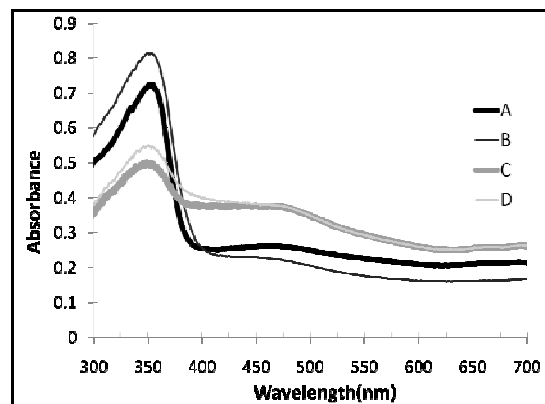
C: غلظت متیل اورانژ در زمان t

طبق شکل ۵ نمونه A سرعت تخریب کمتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. زیرا حضور Ce و N در سیستم می‌توانند خاصیت فتوکاتالیستی را افزایش دهند. عملکرد این دو به این صورت است که نیتروژن به علت جایگزینی بخشی از O و تراز ۲p نیمه پر باند ممنوعه را باریک کرده و جذب نور را افزایش می‌دهد. در اصل با دوپ N جفت الکترون حفره بیشتری تولید و تهییج می‌گردد [۱۶، ۱۸]. از طرف دیگر با دوپ سریم به علت آرایش الکترونی ویژه ۴f آن و نقش به سزای Ce^{3+} و Ce^{4+} در به تله‌اندازی الکترون و ایجاد هیدروکسیل روی سطح TiO_2 ، از ترکیب مجدد جفت الکترون-حفره جلوگیری کرده و طول عمر آنها افزایش می‌یابد.

TiO_2 رشد ذرات متوقف شده و با افزایش دوپ N ذرات روی سطح ریزتر می‌شوند. نتایج طبق شکل ۳ نشان می‌دهد که نمونه A (TiO_2 خالص) دانه‌های متوسط ۳۱ nm و سطح یکنواختی با زبری ۳/۸ nm دارد و نمونه B ذراتی کوچک‌تر حدود ۲۴ nm با زبری ۳ nm دارد. اما دانه‌ها کمی آگلومره شده‌اند. نمونه C سطح کاملاً یکنواخت با ذرات متوسط ۱۸ nm با زبری ۱/۹ nm دارد. می‌توان مشاهده کرد که با افزایش دوپ سریم رشد ذرات و زبری سطح کاهش می‌یابد و افزایش دوپ نیتروژن در نمونه D سبب می‌شود ذرات سطح به ۸ nm و زبری آنها به ۰/۶ nm کاهش یابد. اما سطح یکنواختی ایجاد نمی‌کند و ذرات آگلومره شده هستند.

۳-۳- بررسی طیف انعکاسی - جذبی UV-Vis

برای انجام این آنالیز سطح قطعات شیشه-سرامیکی پوشش داده شده توسط دستگاه طیف‌سنج UV-Vis بررسی شد. این آنالیز بر مبنای اندازه‌گیری میزان جذب نور توسط سطح نمونه انجام گرفته است.



شکل ۴: طیف جذب بر حسب طول موج نمونه‌ها.

طبق شکل ۴ مهمترین نکته این است که با افزایش دوپ Ce و N در TiO_2 جذب در محدوده مرئی (طول موج‌های ۴۰۰-۷۰۰ nm) بیشتر می‌شود. این تغییرات مربوط به سرعت بالای جذب نور مرئی توسط Ce^{3+} است. همچنین به علت دوپ N و جایگزینی آن در بخشی از اکسیژن کریستال TiO_2 و تراز ۲p نیمه پر آن، سطوح جدید انرژی ایجاد شده و این امر باند ممنوعه را باریک و جذب نور را

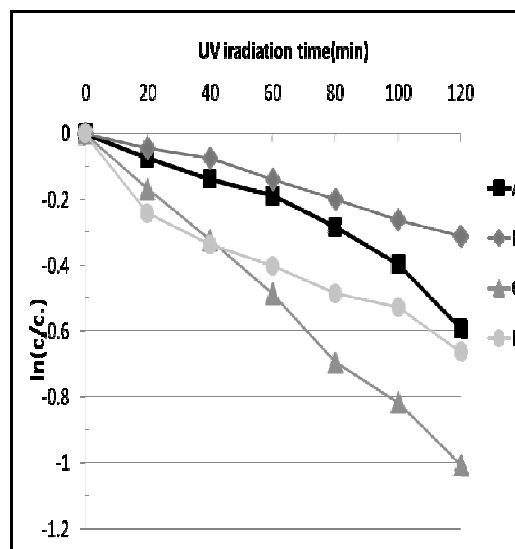
- فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 با توجه به میزان تخریب متیل اورانژ با دوپ سریم و نیتروژن بهبود می‌یابد.
 - بهترین خواص مربوط به نمونه TiO_2 دوپ شده توسط N و Ce با نسبت‌های ۰/۲۵ = (ترا بوتیل تیتانات/ اوره) و ۱٪ = (تیتانیوم/سریم) می‌باشد.

سپاسگزاری

وظیفه خود می‌دانیم از تمام افرادی که ما را در انجام این تحقیق یاری نمودند تشکر و قدردانی نماییم.

مراجع

- [1] F. Caimei, G. Xiangdan, L. Zhenhai, S. Yanping, *Rare Metal Materials and Engineering*, **3**, 2005, 409.
- [2] G. Magesh, B. Wiswanathan, R.B. Wiswanath, T.K. Vardarajan, *Indian journal of chemistry*, **48**, 2009, 480.
- [3] Y. Nosaka, M. Matsushita, J. Nishino, *Science and Technology of Advanced Materials*, **48**, 2005, 143.
- [4] Y. Xu, H. Chen, Z. Zeng, B. Lei, *Journal of Applied surface Science*, **252**, 2006, 8565.
- [5] V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, *Journal of Material Chemistry and Physics*, **114**, 2009, 217.
- [6] L. Song, X. Zeng, X. Zhang, *Energy Procedia*, **11**, 2011, 2162.
- [7] Q. Chen, D. Jiang, W. Shi, D. Wu, Y. Xu, *Journal of Applied Surface Science*, **255**, 2009, 7918.
- [8] C.H. Lio, X. Tang, C. Mo, Z. Qiang, *Journal of Solid state chemistry*, **181**, 2008, 913.
- [9] L. Zhao, Q. Jiang, L. Jianshe, *Journal of Applied Surface Science*, **254**, 2008, 4620.
- [10] A. Verma, A.G. Joshi, *Indian Journal of Chemistry*, **48**, 2009, 161.
- [11] S. Hun Oh, D. Jin Kim, S. Hong Hahn, *Materials letters*, **57**, 2003, 4151.
- [12] Y. Ma, J. Zhang, B. Tian, F. Chena, *Journal of Hazardous Materials*, **182**, 2010, 386.
- [13] R.A. Spurr, H. Myers, *Analytical Chemistry*, **29**, 1957, 760.
- [14] D.R. Acosta, A.I. Martinez, A.A. Lopez, C.R. Magana, *Journal of Molecular Catalysis*, **228**, 2005, 183.
- [15] J. Yang, J. Dai, J. Li, *Applied Surface Science*, **257**, 2011, 8965.
- [16] W. Mekprasart, W. Pecharapa, *Energy Procedia*, **9**, 2011, 509.
- [17] Z.L. Shi, C. Du, S.H. Yao, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **42**, 2011, 652.
- [18] S. Chainarong, L. Sikong, S. Pavasupree, S. Niyomwas, *Energy Procedia*, **9**, 2011, 418.
- [19] Y. Tao, T. Xin, Z. Lin, Y. Yuxin, C. Peng, J. Wei, *Journal of Chemical Engineering*, **157**, 2009, 86.



شکل ۵: سرعت تخریب متیل اورانژ توسط هر کدام از نمونه‌ها.

اما اختلاف بین فتوکاتالیست‌های دوپ شده به علت حضور نیتروژن و سریم و میزان فاز آناتاز متفاوت موجود در آنها است [۴،۱۹]. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه C به علت دوپ بهینه و درصد فاز آناتاز بیشتر (۹۳/۱۰٪) نسبت به سایر نمونه‌ها متوسط ثابت سرعت تخریب بیشتری دارد و سریع‌تر از سایر نمونه‌ها متیل اورانژ را تخریب می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

- الگوهای پراش پرتوی X نمونه‌ها نشان می‌دهد که با دوپ سریم و نیتروژن در ساختار TiO_2 درصد فاز آناتاز افزایش یافته و اندازه بلورک آناتاز کاهش می‌یابد.
 - طبق تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی حضور سریم و نیتروژن ریزساختار سطح فتوکاتالیست TiO_2 را بهبود بخشیده و ذرات سطح را ریز دانه‌تر می‌کند.
 - با توجه به طیف‌سنجی UV-Vis، دوپ سریم و نیتروژن در ساختار TiO_2 جذب نور در محدوده مرئی را افزایش می‌دهد و لبه جذب را به سمت طول موج مرئی جابجا می‌کند.