

## بررسی اثر ضخامت و چندلایه‌ای بودن پوشش بر رفتار فوتوکاتالیستی پوشش‌های نانوساختار تیتانیایی بر فولاد زنگ نزن ۳۰۴L

محمد خسروپناه<sup>۱</sup>، حسین سرپولکی<sup>۱</sup>، سعید کاویانی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران، <sup>۲</sup> گروه مکانیک دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه جامع امام حسین (ع)

hsarpoolaky@iust.ac.ir

**چکیده:** در این تحقیق سعی بر آن است که با ایجاد پوشش چندلایه نانوساختار تیتانیایی به روش سل ژل- غوطه‌وری در سطح فولاد زنگ نزن ۳۰۴L، اثر ضخامت و چندلایه بودن بر رفتار فوتوکاتالیستی این پوشش‌ها بررسی شود. در فرایند پوشش دهی، از یک سل پلیمری برپایه تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید همراه با افزودنی دی‌تانول‌آمین استفاده شد و با تکرار فرایند غوطه‌وری، به دو روش مختلف تک‌بارپخت و چندبارپخت، نمونه‌های پوشش ۱ تا ۵ لایه تهیه شدند. نمونه‌ها با استفاده از آنالیزهای DTA/TG، پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ‌های SEM و AFM، آزمون زبری سطح و آزمون تخریب فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج SEM, XRD و AFM، همگی نشان دهنده ابعاد نانومتری ذرات تشکیل دهنده پوشش‌ها بودند. در بررسی مقطع عرضی پوشش‌ها توسط SEM نیز آثارگسستگی و ناپیوستگی بین لایه‌ها مشاهده نشد. نتایج XRD و DTA/TG نشان دهنده تشکیل شدن فاز آاناتاز از فاز آمورف در دمای حدود ۳۵۰°C و تشکیل جوانه‌های فاز روتایل از فاز آاناتاز در حدود ۵۰۰°C و حذف کامل آاناتاز در دمای ۷۰۰°C است. دمای بهینه برای عملیات حرارتی، ۴۵۰°C بدست آمد که نتایج آزمون فوتوکاتالیستی موید آن بود. نتایج بدست آمده، نشان دهنده تاثیر تعداد لایه‌ها و ضخامت پوشش بر خواص فوتوکاتالیستی آن بود. از لحاظ خواص فوتوکاتالیستی، ضخامت بهینه برای پوشش تیتانیایی ۱۹۸ nm مربوط به نمونه ۳ لایه ۳ بار پخت بدست آمد. متوسط زبری (Ra) سطح در نمونه‌های پوشش چندلایه چند بار پخت با افزایش تعداد لایه‌ها از ۰/۱۰۷ μm در نمونه تک لایه به ۰/۱۴۷ μm در نمونه پنج لایه کاهش یافت.

**کلید واژه:** تیتانیای، سل ژل، پوشش نانو، فولاد زنگ نزن ۳۰۴L، خواص فوتوکاتالیستی.

### ۱- مقدمه

پوشش نانوتیتانیا در سطح مواد مختلفی قابل ایجاد است. اخیراً فلزات به زیرپایه‌هایی بسیار ایده‌آل برای این پوشش‌ها تبدیل شده‌اند. این امر ناشی از خواص فیزیکی بسیار مطلوب فلزات از جمله چقرمگیو داکتیل بودن آنها است [۱ و ۲]. از بین فلزات، فولادها بخصوص نوع زنگ نزن آن به علت کاربردهای بسیار گسترده آنها در صنعت و دیگر حوزه‌ها بسیار مورد توجه‌اند. با ایجاد پوشش تیتانیایی در سطح فولادها یا دیگر فلزات، می‌توان فلزات خودتمیزشونده و فوتوکاتالیست تولید کرد که به علت مزایای زیاد، روز به روز توسعه یافته و کاربردهای جدیدی پیدا کرده‌اند [۲، ۳ و ۴].

برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی پوشش یعنی افزایش جذب اشعه و در نتیجه افزایش تعداد حاملین شارژ تهییج شده در پوشش، یک روش افزایش ضخامت آن است. اما یک محدودیت وجود دارد. پوشش‌های ضخیم‌تر، جذب بیشتری در محدوده

UV<sup>1</sup> دارند و به علت تولید شدن تعداد حاملین شارژی بیشتر، انتظار میرود که فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتری داشته باشند. اما زمان حیات این حاملین شارژ باید به اندازه کافی باشد تا بتوانند قبل از ترکیب شدن مجدد<sup>2</sup>، مهاجرت کرده و خود را به سطح برسانند و در واکنش های فوتوکاتالیستی سطح شرکت کنند. بعلاوه اگر همه اشعه در دسترس جذب شود و یا به علت افزایش بیش از حد ضخامت، فاصله از سطح آنقدر زیاد باشد که حاملین شارژ قبل از ترکیب شدن مجدد شانس کمی برای رسیدن به سطح داشته باشند، دیگر افزایش ضخامت پوشش فعالیت فوتوکاتالیستی آن را افزایش نخواهد داد [4].

در نتایج تحقیقات نبویوکی ساکایی<sup>3</sup> و همکارانش [5] در زمینه ورقه های نانوساختار<sup>4</sup> تیتانیایی مشخص شده است که انرژی باندگپ این ورقه های نانوساختار در فیلم های چندلایه تیتانیایی، برحسب تعداد لایه ها تغییر نمی کند. این عدم تفاوت در انرژی باندگپ لایه های مختلف در سیستم چندلایه، نشان دهنده این است که ورقه های نانوساختار از لحاظ الکترونیکی نسبت به هم ایزوله هستند و هیچ گونه اثری بر سطح الکترونیکی<sup>5</sup> ورقه های نانوساختار همسایه ندارند [5]. تاتسو شیباتا<sup>6</sup> و همکارانش [6] نیز در نتیجه تحقیقات خود در زمینه مشابه بیان کرده اند که در فیلم های چندلایه نانوساختار تیتانیایی احتمالاً حالت گسستگی بین لایه ها وجود داشته و یک ساختار پیوسته وجود ندارد. یعنی مطابق با حالتی که لایه ها از لحاظ الکترونیکی نسبت به هم ایزوله هستند. بنابراین حاملین شارژ تولید شده تحت تابش اشعه بخصوص در قسمت های درونی تر فیلم های چندلایه، باید به سختی به سوی سطح نفوذ کنند و احتمالاً در این مسیر در فرایندهایی مانند ترکیب شدن مجدد مصرف شده و نرخ مهاجرت آنها به سطح کاهش می یابد [6]. بطور کلی مرز دانه ها و فصل مشترک ها می توانند به عنوان مراکز برای ترکیب شدن مجدد الکترون-حفره ها عمل کنند و در واقع نرخ پایین مهاجرت حاملین شارژ به سطح، عمدتاً ناشی از نرخ بالای ترکیب شدن مجدد آنها است [6و5]. هر دو محقق نام برده در فوق در نتایج تحقیقات خود گزارش کرده اند که براساس نتایج آنالیز طیف سنجی نوری<sup>7</sup>، میزان جذب اشعه در فیلم های چندلایه با افزایش تعداد لایه ها و افزایش ضخامت افزایش یافته است. ولی فعالیت فوتوکاتالیستی آنها به همین نحوه افزایش نیافته است. آنها پیش بینی کرده اند که برای مهاجرت کردن و انتقال یافتن حاملین شارژ به سطح، نوعی حرکت جهشی آنها از حد فاصل فصل مشترک لایه ها نیاز است و بنابراین باید سد بزرگی در مقابل آنها وجود داشته باشد و در این حین احتمالاً فرایندهایی مانند ترکیب شدن مجدد حاملین شارژ رخ می دهد [6و5]. بنابراین سعی شده است که در این تحقیق اثر ضخامت و نیز چند لایه بودن بر خواص فوتوکاتالیستی پوشش تیتانیایی بهتر بررسی شود.

## ۲- روش انجام کار

فولاد مورد استفاده در این تحقیق به عنوان فلز زیرپایه پوشش تیتانیا، ورق فولاد زنگ نزن ۳۰۴L به ضخامت ۲ میلی متر بود که به صورت نمونه های مستطیل شکل در ابعاد ۱۰×۲۰mm با دستگاه لیزر برش خورده و سپس تحت عملیات آماده سازی سطح

<sup>1</sup> UltraViolet (UV)

<sup>2</sup> Recombination of electron-hole

<sup>3</sup> Nobuyuki Sakai

<sup>4</sup> Nanosheet

<sup>5</sup> Electronic State

<sup>6</sup> Tatsuo Shibata

<sup>7</sup> UV-VIS Spectroscopy

به شرح زیر قرار گرفته بود: ابتدا سمباده زنی سطح نمونه‌ها از مش ۴۰۰ تا ۳۰۰۰ سپس پولیش کاری سطح با خمیر الماسه ۱ μm و نهایتاً انجام فرایند اولتراسونیک داخل استون، اتانول و نهایتاً آب مقطر، هر یک به مدت ۱۵ دقیقه برای تمیز شدن سطح نمونه‌ها. سپس نمونه‌ها تحت عملیات پوشش‌دهی قرار گرفتند. مواد اولیه مورد استفاده در تهیه سل پلیمری تیتانیا شامل ماده آغازگر<sup>۱</sup> تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید<sup>۲</sup> (TTIP) به عنوان منبع تیتانیوم، الکل ایزوپروپانول<sup>۳</sup> (iPrOH) به عنوان حلال، دی‌اتانول آمین<sup>۴</sup> (DEA) به عنوان افزودنی سل (همه مواد ساخت شرکت مرک<sup>۵</sup>) و نهایتاً آب دیونیزه (W) برای فرایند هیدرولیز الکوکسید فلزی، با نسبت‌های مولی ۲۵ : ۱ : ۱ : ۱ به ترتیب برای TTIP:DEA:W:iPrOH است. برای پوشش‌دهی نمونه‌های فولادی از روش سل ژل به صورت غوطه‌وری<sup>۶</sup> با سرعت غوطه‌وری معادل ۳ cm/min استفاده شد. نمونه‌ها پس از غوطه‌وری درون سل و خروج کامل، در یک محفظه بسته بزرگ بطور کامل در دمای اتاق خشک شدند. در مرحله بعد نمونه‌ها در یک کوره مافلیت تحت عملیات حرارتی بعدی با سرعت گرمایش ۱ °C/min قرار گرفتند. نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در دمای بیشینه نگهداری شده و پس از پایان سیکل عملیات حرارتی، در کوره سرد شدند. با این روش نمونه‌های سل خشک شده در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ °C و نمونه‌های پوشش در دماهای ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ °C پخت شدند. روش نامگذاری نمونه‌های پوشش طبق جدول (۱) است. آنالیزهای حرارتی DTA/TG با نرخ گرمایش ۵ °C/min در محدوده دمایی ۲۵ تا ۹۰۰ °C انجام شد. برای این آنالیز از نمونه سل تیتانیایی که ابتدا به ژل تبدیل شده و سپس در خشک کن ۱۰۰ °C به مدت چند ساعت خشک شده بود، استفاده شد. برای آنالیز XRD، نمونه‌های حاصل از سل تیتانیا با سیکل حرارتی مشابه با نمونه‌های پوشش در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ °C پخت شده و به حالت پودر درآورده شده و استفاده شدند. دو سری نمونه شامل (۱) سه عدد نمونه‌ی فولاد زیرپایه (آماده سازی سطحی شده)، نمونه پوشش خشک شده و نمونه‌ی پوشش خشک شده و پخت شده در دمای بهینه از لحاظ کیفیت سطحی و یکنواختی پوشش (توپوگرافی) و (۲) نمونه‌های پوشش چندلایه به منظور بررسی مقطع عرضی پوشش و تعیین ضخامت آنها با SEM بررسی شدند. جهت بررسی دقیق تر توپوگرافی سطح و ساختارهای سطحی پوشش ایجاد شده در سطح زیرپایه فولادی، از میکروسکوپ AFM با مود AC یا دینامیک استفاده شد. در آزمون تخریب فوتوکاتالیستی نمونه‌های پوشش، از متیل اورانژ به عنوان ماده آلاینده به صورت محلول آبی با غلظت ۲ mg/l استفاده گردید. در هر آزمون ۲۵ میلی لیتر از این محلول درون یک بشر ۵۰ ml از جنس پیرکس ریخته شده و دو عدد نمونه پوشش یکسان به مساحت کل ۴ cm<sup>2</sup> در داخل محلول قرار گرفت. این مجموعه تحت تابش پرتودر محدوده نور مرئی VIS یا اشعه فرابنفش UV قرار داده شد. پرتو دهی نمونه‌ها در داخل یک جعبه دست ساز انجام شد که سطح داخلی آن با کاغذ فویل آلومینیومی پوشانده شده بود. لامپ مورد استفاده جهت پرتو دهی نمونه‌ها در محدوده نور مرئی، یک لامپ ۳۰۰ وات معمولی بوده و برای پرتو دهی در محدوده اشعه فرابنفش، از یک لامپ UV نوع A با توان ۱۲۵ وات استفاده شد که محدوده طول موج تابشی آن بین ۳۶۰ تا ۴۱۰ نانومتر بوده و

<sup>1</sup>P recursor

<sup>2</sup> Titanium Tetraisopropoxide (TTIP)

<sup>3</sup> Isopropanol (iPrOH)

<sup>4</sup> Diethanolamine (DEA)

<sup>5</sup> Merck

<sup>6</sup> Dip Coating

بیشینه تابش آن در طول موج ۳۷۰ نانومتر قرار داشت. فاصله لامپ تا سطح نمونه‌ها ۱۰ cm تنظیم گردید. تاریخچه نمونه‌ها نیز قبل شروع آزمون، تاریکی کامل است. در هنگام شروع تست نیز از لحظه‌ای که نمونه‌ها داخل محلول قرار می‌گیرند، به مدت ۲۰ دقیقه در تاریکی قرار داده می‌شوند تا به تعادل برسند. زمان آزمون نیز ۹۰ دقیقه از لحظه روشن شدن لامپ است. برای بررسی تغییرات غلظت محلول متیل اورانژ در اثر تخریب فوتوکاتالیستی نمونه‌های پوشش (میزان تغییر رنگ محلول) و محاسبه درصد تجزیه فوتوکاتالیستی برحسب طول موج  $\lambda_{max}$  برابر ۴۶۲nm، از دستگاه طیف‌سنجی نوری استفاده شد. میزان زبری سطح نمونه‌های پوشش بعد از شسته شدن آنها توسط اتانول، با استفاده از یک آنالایزر رافنس سطح<sup>۱</sup> اندازه‌گیری گردید.

جدول ۱- روش نامگذاری نمونه‌های پوشش

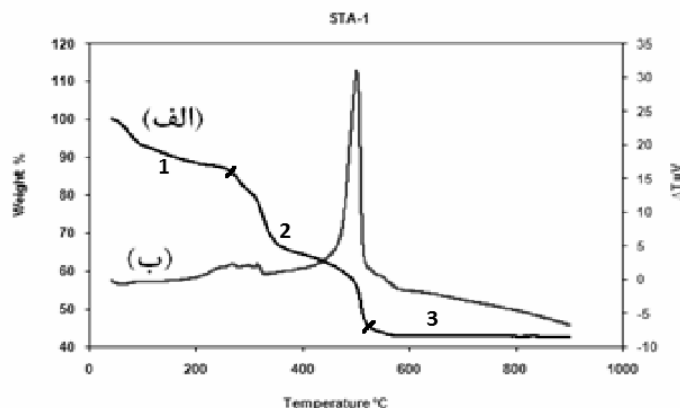
نمونه	روش نام‌گذاری	توضیحات	مثال	کلیه نمونه‌های گروه
نمونه با پوشش تک لایه	Txxx XXX بیانگر دمای پخت نمونه	نمونه‌های پوشش تک لایه پخت شده در دماهای ۴۵۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ به منظور تعیین دمای بهینه عملیات حرارتی	T۴۰۰ نمونه تک لایه پخت شده در ۴۰۰°C	T۵۰۰- T۴۵۰- T۴۰۰
نمونه با پوشش چند لایه	LxBy X بیانگر تعداد لایه‌های پوشش و Y بیانگر دفعات پخت نمونه	بعد هربار غوطه‌وری فقط خشک شده و نهایتاً بعد ایجاد تعداد لایه‌های مورد نظر فقط یک بار پخت می‌شوند (۴۵۰°C). بعد هربار غوطه‌وری خشک شده و پخت می‌شوند. یعنی به تعداد لایه‌های پوشش پخت می‌شوند (۴۵۰°C).	L۳B۱ نمونه ۳ لایه تک بار پخت در ۴۵۰°C	L۳B۱-L۲B۱-L۱B۱ L۵B۱-L۴B۱ نمونه چند لایه تک بار پخت
نمونه با پوشش چند لایه	L۵B۵ نمونه ۵ لایه ۵ بار پخت در ۴۵۰°C	بعد هربار غوطه‌وری خشک شده و پخت می‌شوند. یعنی به تعداد لایه‌های پوشش پخت می‌شوند (۴۵۰°C).	L۵B۵ نمونه ۵ لایه ۵ بار پخت در ۴۵۰°C	L۳B۳-L۲B۲-L۱B۱ L۵B۵-L۴B۴ نمونه چند لایه چند بار پخت

### ۳- نتایج و بحث

نتایج آزمون توزین حرارتی و آزمون حرارتی افتراقی سل تیتانیا در شکل (۱) نشان داده شده است که بر اساس آن منحنی کاهش وزن به سه منطقه قابل تقسیم است. بین دمای محیط تا ۲۷۰°C تغییر وزنی در حدود ۱۰٪ اتفاق می‌افتد که متعلق به تبخیر ایزوپروپانول و آب جذب شده فیزیکی است. تغییر وزن ۵۰٪ بین ۲۷۰ تا ۵۳۰°C به تبخیر دی اتانول آمین (دمای جوش دی اتانول آمین برابر ۲۶۹°C [۷]) و سوختن ترکیبات آلی شامل دی اتانول آمین و نیز باقی مانده ایزوپروپانول و ترکیبات آلی دیگر مرتبط است. بعد از دمای ۵۳۰°C تغییر چندانی در منحنی TG صورت نمی‌گیرد که این موضوع نشان دهنده برطرف شدن اکثر ترکیبات آلی در دماهایی پایین‌تر از این دما است. نتایج بدست آمده از این آزمون توزین حرارتی، تشابه زیادی با نتایج حاصل از پژوهشی مشابه دارد [۸]. پیک گرمای ملایم (تدریجی) بوجود آمده در حدود ۳۰۰°C در منحنی DTA نیز مرتبط با سوختن مواد آلی است. وجود پیک گرمای در حدود ۳۵۰°C مرتبط با تبلور تدریجی فاز آنازاز از فاز آمورف تیتانیا است که تطابق مناسبی با پژوهش‌های مشابه دارد [۹ و ۱۰]. ولی احتمالاً به خاطر آزاد شدن بسیار آهسته گرمای ناشی از فرایند کریستالیزاسیون، پیک شدیدی

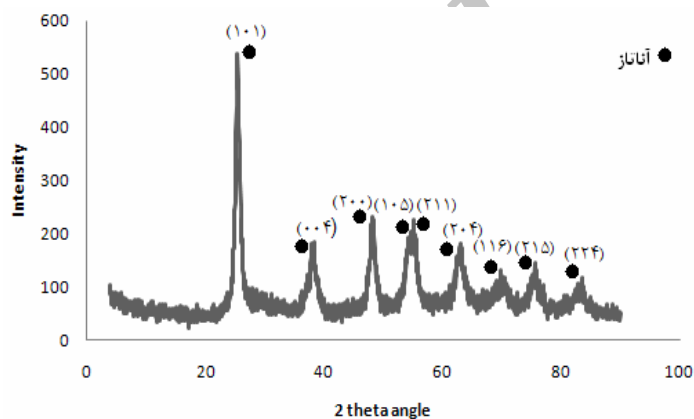
<sup>1</sup> Roughness checker

در منحنی DTA در این دما ایجاد نشده است. همچنین پیک گرمای شدیدی که در حدود  $500^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود، شاهدی برای انجام استحاله فازی آناناز به روتایل است.

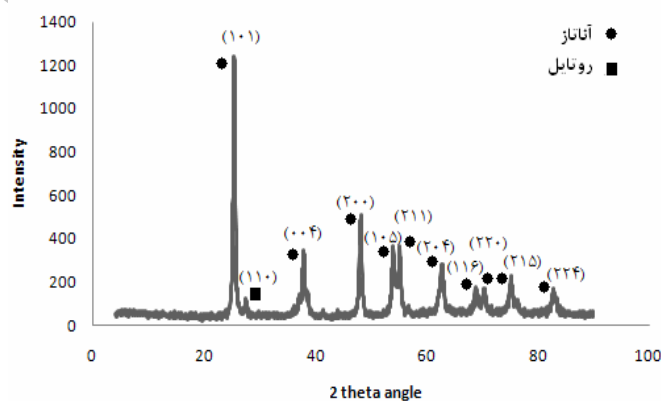


شکل ۱- منحنی (الف) آزمون توزین حرارتی TG و منحنی (ب) آزمون حرارتی افتراقی DTA مربوط به سل تیتانیا.

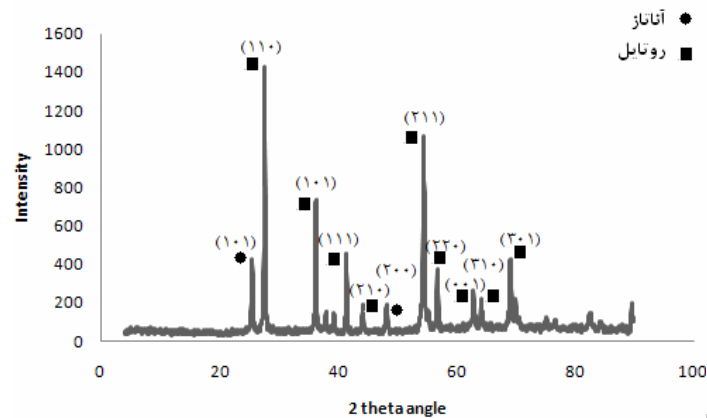
طیف پراش اشعه ایکس مربوط به پودر حاصل از سل تیتانیا بعد خشک شدن و انجام عملیات حرارتی در دماهای  $400^{\circ}\text{C}$ ،  $500^{\circ}\text{C}$  و  $600^{\circ}\text{C}$  و  $700^{\circ}\text{C}$ ، به ترتیب در اشکال (۲) تا (۵) آورده شده است.



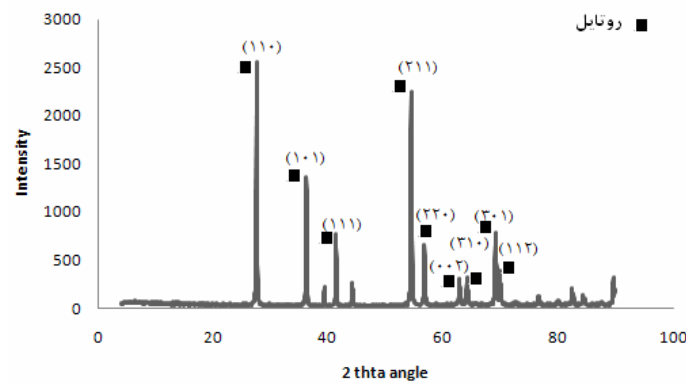
شکل ۲- طیف XRD مربوط به پودر تیتانیایی عملیات حرارتی شده در  $400^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۳- طیف XRD مربوط به پودر تیتانیایی عملیات حرارتی شده در  $500^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۴- طیف XRD مربوط به پودر تیتانیایی عملیات حرارتی شده در  $600^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۵- طیف XRD مربوط به پودر تیتانیایی عملیات حرارتی شده در  $700^{\circ}\text{C}$ .

طیف بدست آمده از پودر عملیات حرارتی شده در  $400^{\circ}\text{C}$  نشان دهنده وجود فاز آناتاز است. پیک‌های پهن آناتاز و همچنین شدت پایین پیک‌های آن در شکل (۲) حاکی از جوانه‌زنی فاز آناتاز از تیتانیایی آمورف است که تطبیق مناسبی با نتیجه حاصل از آنالیز حرارتی دارد. اما در این دما هنوز فاز آمورف در کنار فاز آناتاز حضور دارد که این از پس زمینه نسبتاً بالای طیف XRD مشخص است. با افزایش دمای عملیات حرارتی به  $500^{\circ}\text{C}$ ، استحاله فاز آمورف به فاز آناتاز تکمیل شده و شدت پیک‌های آناتاز در شکل (۳) افزایش یافته است. در این دما حضور بسیار ناچیز فاز روتایل نیز مشخص شده است که احتمالاً در مراحل اولیه جوانه‌زنی به سر می‌برد. در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  حضور هم زمان دو فاز روتایل و آناتاز به وضوح در شکل (۴) مشخص است. بر اساس روابط ترمودینامیکی، دمای شروع استحاله فازی آناتاز به روتایل حوالی دمای  $550^{\circ}\text{C}$  است [۱۱] که با نتایج آنالیز حرارتی همخوانی دارد. اما تشکیل زود هنگام فاز روتایل در شکل (۳) را در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  می‌توان به زمان نگهداری در دمای بیشینه و نیز سرعت گرمایش متفاوت پودر تیتانیا استفاده شده در آنالیز XRD در قیاس با آزمون DTA/TG نسبت داد. همچنین پارامترهایی نظیر اندازه ذرات، شکل ذرات، سطح ویژه، اتمسفر، حجم نمونه، ناخالصی‌ها و روش اندازه‌گیری می‌تواند سبب ایجاد

<sup>1</sup> Background

تفاوت در دمای شروع استحاله آناناز بهروتایل حاصل از XRD با نتایج حاصل از روابط ترمودینامیکی شود [۱۱]. در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  شدت و تعداد پیک‌های فاز روتایل افزایش یافته است که نشانگر پیشرفت استحاله آناناز به روتایل است، بگونه‌ای که تمامی فاز آناناز به روتایل تبدیل شده است. با استفاده از رابطه شرر<sup>۱</sup> [۱۲] اندازه کریستالیت پودرهای حاصل به صورت جدول (۲) محاسبه شد. براساس جدول، با بالا رفتن دمای عملیات حرارتی اندازه نسبی کریستالیت‌ها از  $29/6$  به  $52/1$  نانومتر افزایش یافته است. محاسبات فوق به خوبی اندازه نانومتری کریستالیت‌ها را اثبات می‌کند. معمولاً برای تعیین درصد فاز روتایل نسبت به آناناز، از نتایج XRD استفاده می‌شود. البته عوامل متعددی همچون جهت گیری ترجیحی، مورفولوژی و موقعیت جوانه‌زنی و رشد روتایل در نتایج آن موثر است [۱۳]. روش اسپر و میرز<sup>۲</sup> [۱۳] یکی از روش‌های شناخته شده برای بدست آوردن نسبت این فازها است که از نسبت شدت پیک مرتبط با صفحات (۱۱۰) روتایل در  $2\theta$  برابر  $27/355^{\circ}$  به شدت پیک مرتبط با صفحات (۱۰۱) آناناز در  $2\theta$  برابر  $25/176^{\circ}$  استفاده می‌کند. از طریق این روش، شناسایی فازآمورف امکان‌پذیر نیست. بنابراین در جدول (۳) درصد فاز آناناز و روتایل از کل درصد فاز بلورین آورده شده است. از لحاظ خواص فوتوکاتالیستی، فاز آناناز نسبت به روتایل برتری دارد [۱۴-۱۶]. برای ما نیز مطلوب است که بمنظور داشتن بهترین خواص فوتوکاتالیستی در نمونه‌ها، فقط فاز آناناز حضور داشته باشد. چون علاوه بر خواص فوتوکاتالیستی بهتر آن، حضور فاز روتایل در کنار آناناز می‌تواند باعث اختلالاتی در فعالیت فوتوکاتالیستی شود. علت آن می‌تواند ناشی از پدیده تفکیک بار به هنگام حضور دو فاز با خواص الکترونیکی متفاوت در کنار هم باشد [۱۷]. بنابراین سعی براین است که در نمونه‌ها حضور تقریباً ۱۰۰ درصدی فاز آناناز را داشته باشیم. با توجه به نتایج حاصل از شکل‌های (۲) و (۳) پیش‌بینی شد که اگر دمای عملیات حرارتی بین دماهای  $400^{\circ}\text{C}$  و  $500^{\circ}\text{C}$  انتخاب شود، در نمونه‌ها بطور ۱۰۰ درصد فاز آناناز خواهیم داشت. این دما  $450^{\circ}\text{C}$  انتخاب شد که در مراحل بعدی به عنوان دمای بهینه در عملیات حرارتی نمونه‌های پوشش استفاده شده است.

جدول ۲- اندازه کریستالیت نمونه‌های پودری در دماهای متفاوت

دمای عملیات ( $^{\circ}\text{C}$ )	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰
سایز کریستالیت (nm)	۲۹/۶	۳۵/۲	۴۱/۵	۵۲/۱

جدول ۳- درصد فازهای آناناز و روتایل برای نمونه‌های پودری عملیات حرارتی شده در دماهای متفاوت

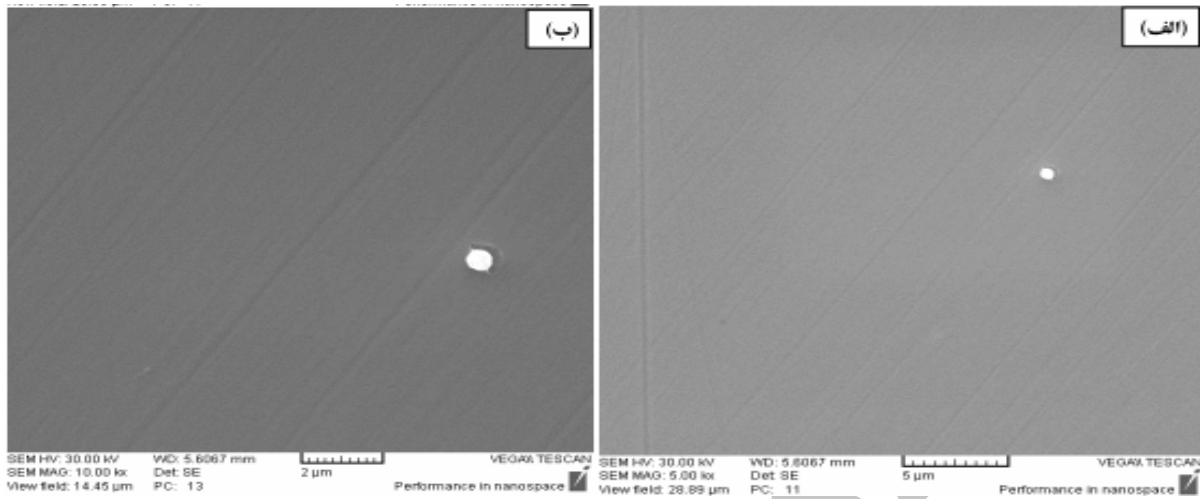
دمای عملیات ( $^{\circ}\text{C}$ )	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰
درصد فاز آناناز	۱۰۰	۹۲	۱۸	-
درصد فاز روتایل	-	۸	۸۲	۱۰۰

نتایج توپوگرافی سطح آماده سازی شده زیرپایه فولادی توسط SEM نشان دهنده آن بود که قبل پوشش دهی از کیفیت مناسبی از لحاظ پولیش کاری و صافی سطح برخوردار است. نتایج توپوگرافی سطح نمونه پوشش تک لایه خشک شده نیز حاکی از آن

<sup>1</sup> Scherrer

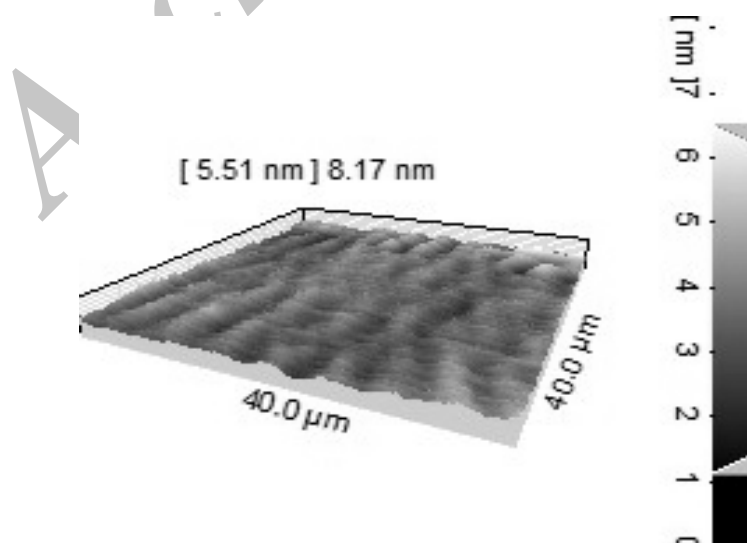
<sup>2</sup> Spurr and Myers

بود که پوشش در شرایط خشک شده از کیفیت مناسبی برخوردار بوده و سطح را بطور کامل پوشش داده و فاقد هرگونه ترک یا شکاف است. این مسأله موید آن است شرایط خشک کردن کاملا مناسب بوده است.



شکل ۶- تصاویر SEM سطح پوشش تک لایه خشک شده و پخت شده در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  (نمونه L1B1) در دو بزرگنمایی: (الف) ۵۰۰۰ برابر (ب) ۱۰۰۰۰ برابر.

در شکل (۶) تصاویر SEM سطح نمونه پوشش خشک شده و پخت شده در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  (نمونه L1B1) در دو بزرگنمایی مختلف نشان داده شده است که در آن، سطح پوشش حتی بعد از پخت نیز فاقد هرگونه ترک یا شکاف بوده و ظاهرا به صورت یکنواخت سطح زیرپایه را پوشانده است. برای بررسی دقیق تر توپوگرافی سطح پوشش پخت شده، از سطح همان نمونه (L1B1)، تصویر AFM تهیه شد. در تصویر AFM شکل (۷) زیرساختار سطح پوشش نهایی در مقیاس نانو قابل مشاهده است. حتی در تصویر توپوگرافی سطح در مقیاس نانو نیز شواهدی از ترک، شکاف و یا ساختاری خاص در سطح پوشش مشاهده نشده و سطح پوشش نهایی تقریبا یکنواخت بوده و به صورت تپه ماهور نمی باشد.



شکل ۷- تصویر AFM سطح نمونه پوشش L1B1.



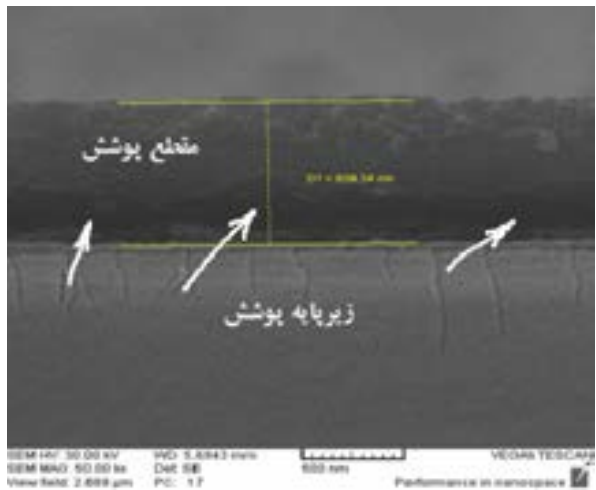
در اشکال (۸) تا (۱۲) به ترتیب تصویر SEM مقطع عرضی نمونه‌های پوشش L۱B۱، L۲B۲، L۳B۳، L۴B۴، L۵B۵ (پوشش‌های چندلایه چند بار پخت) ملاحظه می‌شود. در مقطع عرضی نمونه‌های پوشش چندلایه که در طی چندین مرحله پوشش‌دهی و پخت تهیه شده‌اند، مرز مشخصی بین لایه‌های مختلف ایجاد شده طی هر مرحله مشاهده نشد. لایه‌ها در ظاهر کاملاً به هم پیوسته بوده و ساختار خاصی در مقطع عرضی پوشش چند لایه چند بار پخت مشاهده نشد. فقط در نمونه L۵B۵ جدایش پوشش از سطح زیرپایه مشاهده می‌شود که احتمالاً در حین آماده سازی نمونه اتفاق افتاده است. ضخامت تقریبی پوشش‌های چندلایه چندبار پخت نیز با توجه به تصاویر SEM آنها از قرار جدول (۴) است. همانطور که در شکل‌های (۱۱) و (۱۲) مشخص است، به علت تخریب پوشش نمونه‌های L۱B۱ و L۲B۲ حین آماده سازی مقطع نمونه، امکان ضخامت سنجی دقیق از طریق تصویر SEM مقطع عرضی آنها وجود نداشته است. با توجه به تصاویر، بطور تقریبی ضخامت پوشش نمونه L۲B۲ در حدود ۱۰۰nm و نیز ضخامت پوشش نمونه L۱B۱ زیر ۱۰۰ nm برآورد شد. به علت نازک بودن پوشش نمونه‌های چندلایه تک بار پخت (L۲B۱، L۳B۱، L۴B۱، L۵B۱) و تخریب آنها حین برش زدن برای مشاهده مقطع عرضی (مشابه فوق)، امکان تهیه تصویر میکروسکوپی و در نهایت ضخامت سنجی آنها نبوده است. اما با توجه به ظاهر این نمونه‌ها می‌توان پیش‌بینی کرد که ضخامت این سری از نمونه‌ها تقریباً یکی بوده و تفاوت چندانی با یکدیگر ندارند. شکل (۱۳)، تصویری از ظاهر این نمونه‌ها ارائه می‌دهد که با توجه به آن ملاحظه می‌شود که ظاهر نمونه‌ها از جمله رنگ آنها یکسان بوده و همگی به رنگ آبی دیده می‌شوند. این نشان از یکسان بودن ضخامت پوشش‌ها بطور تقریبی است. در شکل (۱۴) نیز تصویری از ظاهر نمونه‌های چندلایه چند بار پخت ارائه شده است. مشاهده می‌شود که در این نمونه‌ها بر اثر تغییر ضخامت پوشش آنها، ظاهر آنها از لحاظ رنگ تغییر کرده است و هر نمونه بر حسب ضخامت پوشش خود به رنگ متفاوتی دیده می‌شود. با توجه به توضیحات فوق، بطور کلی ضخامت پوشش نمونه‌های چندلایه تک بار پخت حدوداً زیر ۱۰۰ nm تخمین زده می‌شود. علت یکسان بودن تقریبی ضخامت پوشش این نمونه‌ها بدین صورت توضیح داده می‌شود که در اثر هر بار غوطه‌وری نمونه فولادی درون سل بمنظور پوشش‌دهی و ایجاد لایه جدید، لایه پوشش قبلی که فقط خشک شده است، در سل حل شده و در نهایت پوششی جدید تقریباً با همان ضخامت قبلی در سطح زیرپایه ایجاد می‌شود. بنابراین در طی چندین مرحله غوطه‌وری نمونه فولادی درون سل به منظور پوشش‌دهی و ایجاد لایه‌های بیشتر، در نهایت پوشش ایجاد شده در سطح تفاوت چندانی از لحاظ ضخامت پیدا نکرده و در واقع پوشش جدیدی در سطح پوشش خشک شده قبلی به وجود نمی‌آید.

جدول ۴- ضخامت نمونه‌های پوشش چندلایه چند بار پخت بدست آمده از تصاویر SEM مقطع عرضی آنها

نمونه پوشش	ضخامت (نانومتر)
L۵B۵	۹۴۰
L۴B۴	۲۵۰
L۳B۳	۱۹۸
L۲B۲	۶۰۰
L۱B۱	<۱۰۰



شکل ۹- تصویر SEM مقطع عرضی نمونه پوشش L4B4.



شکل ۸- تصویر SEM مقطع عرضی نمونه پوشش L5B5.



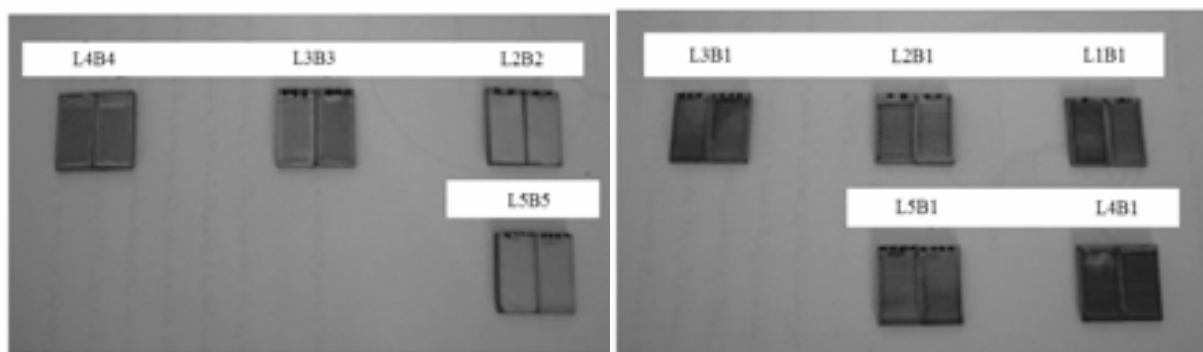
شکل ۱۱- تصویر SEM مقطع عرضی نمونه پوشش L2B2.



شکل ۱۰- تصویر SEM مقطع عرضی نمونه پوشش L3B3.



شکل ۱۲- تصویر SEM مقطع عرضی نمونه پوشش L1B1.

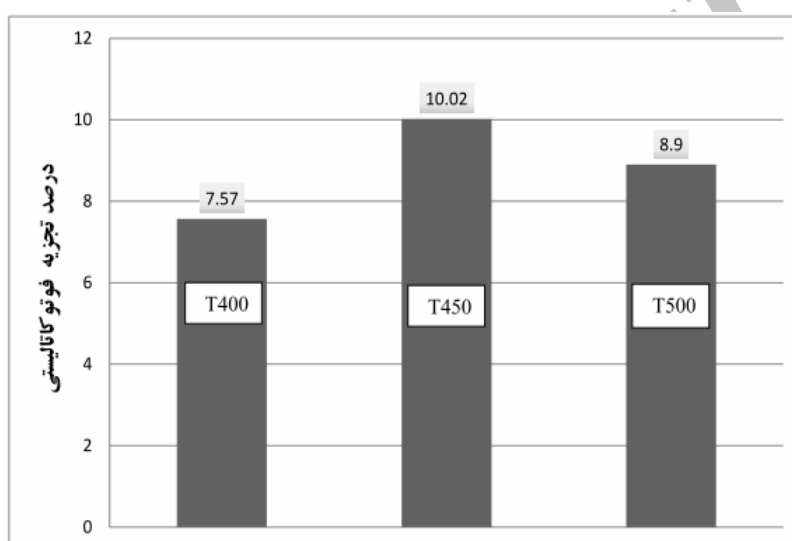


شکل ۱۳- تصویر عکاسی ظاهر نمونه های پوشش چندلایه

شکل ۱۴- تصویر عکاسی ظاهر نمونه های پوشش چندلایه

تک بار پخت.

چندبار پخت.



شکل ۱۵- مقایسه درصد تجزیه فوتوکاتالیستی نمونه های پوشش T۴۰۰، T۴۵۰ و T۵۰۰ بعد ۹۰ دقیقه تست فوتوکاتالیستی.

نتایج آزمون فوتوکاتالیستی نمونه های T۴۰۰، T۴۵۰ و T۵۰۰ تحت تابش UV در شکل (۱۵) نشان داده شده است. با توجه به مقادیر تجزیه فوتوکاتالیستی مشخص شده در شکل برای هر نمونه، ملاحظه می شود که فعالیت فوتوکاتالیستی این نمونه ها اساساً تفاوت زیادی با یکدیگر ندارد. ولی به هر حال نمونه T۴۵۰ بیشترین درصد تجزیه فوتوکاتالیستی را داشته و بنابراین فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتری نسبت به دو نمونه دیگر دارد (نمونه T۴۵۰ و L۱B۱ یکسان هستند). بنابراین بهترین دما از بین ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰°C از لحاظ خواص فوتوکاتالیستی، دمای ۴۵۰°C است که براساس نتایج XRD به عنوان دمای بهینه برای عملیات حرارتی نمونه های پوشش پیش بینی شده بود. علت آن حضور ۱۰۰٪ فاز آناز در نمونه های پوشش در این دما است. خواص فوتوکاتالیستی تیتانیا به عوامل مختلفی بستگی دارد. مانند درجه کریستالیزاسیون، ساختار کریستالی (نوع فازها: آناز-روتایل)، اندازه کریستالی، ریزساختار، عیوب شبکه ای و ناخالصی ها، تخلخل، مورفولوژی سطح و بخصوص مساحت سطح ویژه [۱۸ و ۱۹]. ولی به طور کلی مهمترین عوامل جهت دستیابی به بهترین خواص فوتوکاتالیستی، ایجاد فاز کریستالی مناسب و مساحت سطح ویژه بالا ذکر شده اند [۱۶]. با توجه به برتر بودن فاز آناز نسبت به روتایل از لحاظ خواص فوتوکاتالیستی علت

قضیه مشخص است. علت پایین تر بودن درصد تجزیه فوتوکاتالیستی نمونه  $T_{400}$  را نسبت به  $T_{450}$  می توان بدین صورت توضیح داد که در نمونه  $T_{400}$  با توجه به طیف XRD آن (شکل (۲)) فقط فاز آناتاز حضور دارد، اما بقیه نمونه از فاز آمورف تشکیل شده است که وجود پس زمینه بالا در طیف XRD بیانگر آن است. بنابراین فعالیت فوتوکاتالیستی آن نیز کمتر خواهد بود، چون همانطور که پیش تر اشاره شد درجه کریستالیزاسیون بر فعالیت فوتوکاتالیستی تاثیر گذار است. در نمونه  $T_{500}$  نیز با توجه به شکل (۳) به علت حضور فاز روتایل در کنار آناتاز، فعالیت فوتوکاتالیستی کاهش می یابد. با اینکه روتایل نیز یک ماده فوتوکاتالیست است، ولی حضور دو فاز آناتاز و روتایل در کنار یکدیگر باعث اختلال در فعالیت های فوتوکاتالیستی می شود. این می تواند ناشی از پدیده تفکیک بار به هنگام حضور این دو فاز در کنار هم باشد. چون خواص الکترونیکی این دو فاز متفاوت است. بنابراین بسته به خواص آنها و برحسب انرژی های مربوط به باندهای هدایت و والانس این دو فاز کریستالی، احتمالاً الکترون-حفره ها به سوی یکی از فازها هدایت شده و تجمع پیدا می کنند و تفکیک بار اتفاق می افتد [۱۷]. در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی تحت تاثیر قرار گرفته و کاهش می یابد. البته در تحقیقات صورت گرفته توسط سنجانا باکارجیوا<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۰] مشخص شده است که با حضور فاز روتایل در کنار آناتاز با درصد نسبی ۲۲/۶٪ روتایل-۷۷/۴٪ آناتاز، می توان به خواص فوتوکاتالیستی بهتری دست یافت [۲۰]. اما با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۳)، در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  چنین نسبتی بین درصد فازهای آناتاز و روتایل وجود ندارد. در شکل (۱۶) نتایج آزمون فوتوکاتالیستی نمونه های پوشش چندلایه تک بار پخت (L5B5, L4B4, L3B3, L2B2, L1B1) و نیز نمونه های پوشش چندلایه چندبارپخت (L5B1, L4B1, L3B1, L2B1) تحت تابش UV نشان داده شده است. قابل ذکر است که همگی این نمونه ها در دمای بهینه  $45^{\circ}\text{C}$  پخت شده اند.



شکل ۱۶- مقایسه درصد تجزیه فوتوکاتالیستی نمونه های پوشش چندلایه چند بار پخت و تک بار پخت تحت تابش UV.

با توجه به شکل مشخص است که در نمونه های چندلایه تک بار پخت با افزایش تعداد لایه ها (یعنی با افزایش تعداد دفعات غوطه وری)، افزایش محسوسی در درصد تجزیه فوتوکاتالیستی مشاهده نمی شود. یعنی این نمونه ها اساساً فعالیت فوتوکاتالیستی

<sup>1</sup> Snejana Bakardjieva

مشابهی نسبت به هم دارند. اما در نمونه‌های چندلایه چند بار پخت با افزایش تعداد لایه‌ها، درصد تجزیه فوتوکاتالیستی افزایش یافته و در نمونه سه لایه (L3B3) به مقدار بیشینه خود می‌رسد. با افزایش بیشتر تعداد لایه‌ها در نمونه‌های L4B4 و L5B5، یک کاهش بسیار شدید در درصد تجزیه فوتوکاتالیستی ملاحظه می‌شود. اما در کل نمونه‌های پوشش چند لایه چند بار پخت، درصد تجزیه فوتوکاتالیستی بالاتری نسبت به نمونه‌های پوشش چند لایه تک بار پخت (با تعداد لایه‌های مساوی) نشان داده‌اند. نتایج آزمون تخریب فوتوکاتالیستی برای نمونه‌های پوشش چند لایه چند بار پخت و چندلایه تک بار پخت، تحت نورمتری (VIS) در شکل (۱۷) نشان داده شده است.



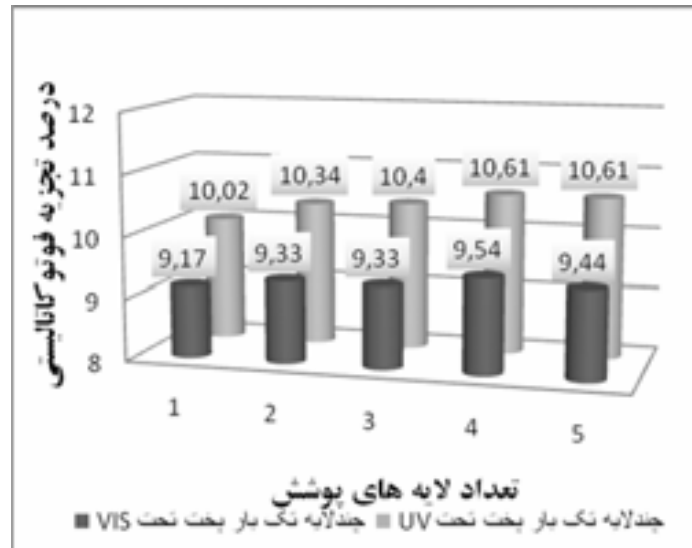
شکل ۱۷- مقایسه درصد تجزیه فوتوکاتالیستی نمونه‌های پوشش چندلایه چندبارپخت و تکبارپخت تحت تابش VIS.

در این شکل نیز نمونه‌ها دقیقاً از روندی مشابه شکل (۱۶) پیروی می‌کنند. با مقایسه درصد تجزیه فوتوکاتالیستی هر نمونه تحت دو تابش UV و VIS، مشخص است که در تمام نمونه‌ها درصد تجزیه فوتوکاتالیستی تحت تابش UV بیشتر از درصد تجزیه تحت تابش VIS برای هر نمونه می‌باشد. این مسأله برای تمام نمونه‌ها صادق است و در شکل (۱۸) برای نمونه‌های پوشش چندلایه تک بار پخت و در شکل (۱۹) برای نمونه‌های چندلایه چند بار پخت مقایسه شده است. علت آن، محدوده جذب تیتانیا است که در حالت طبیعی نزدیک UV قرار دارد (کوانتوم‌های نوری در محدوده طول موج ۳۶۰ تا ۳۸۰ نانومتر) [۱۵]. بنابراین طبیعی است کلیه نمونه‌ها تحت تابش UV فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتری نشان داده و درصد تجزیه فوتوکاتالیستی بیشتری داشته باشند. علت دیگر مساله، پدیده جابجایی آبی<sup>۱</sup> در محدوده جذبی تیتانیا در اثر ایجاد فیلم لایه نازک نانو ساختار است [۱۶]. این پدیده عمدتاً در اثر پهن شدن باندگپ انرژی ناشی از اثرات اندازه ذره (QSE)<sup>۲</sup> می‌باشد [۱۷]. در مورد نمونه‌های پوشش چندلایه تک بار پخت که هم تحت تابش UV و هم تحت تابش VIS اساساً فعالیت فوتوکاتالیستی مشابهی نسبت به یکدیگر (با تعداد لایه‌های مختلف) نشان می‌دهند، باید گفت که چون در این نمونه‌ها ضخامت پوشش تقریباً یکسان است، بنابراین طبیعی است که فعالیت فوتوکاتالیستی آنها نیز مشابه باشد. با توجه به آنچه در مقدمه ذکر شد، علت افزایش درصد تجزیه

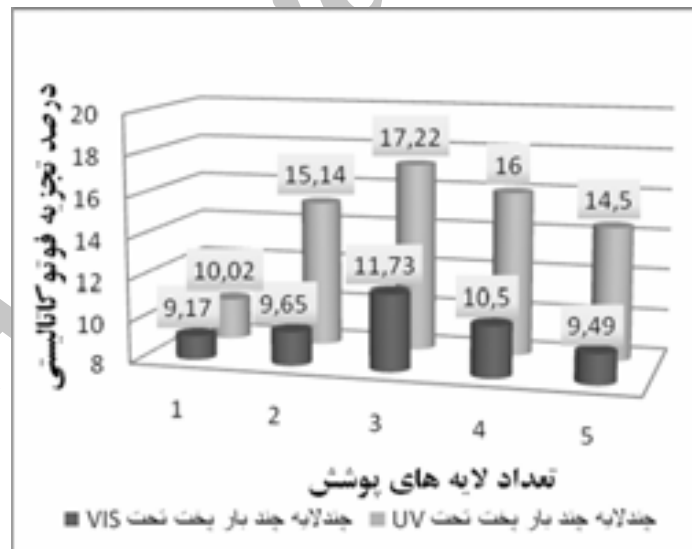
<sup>1</sup> Blue Shift

<sup>2</sup> Quantum Size Effect (QSE)

فوتوکاتالیستی در نمونه‌های پوشش چندلایه چندبار پخت تا نمونه سه لایه (L3B3) و کاهش شدید آن در نمونه ۴ لایه و ۵ لایه (L4B4 و L5B5) مشخص است. در واقع در نمونه سه لایه یک ضخامت بهینه (برحسب تعداد لایه‌ها) حاصل شده که در آن، هم میزان جذب اشعه توسط پوشش با افزایش ضخامت (تعداد لایه‌ها) افزایش یافته است (به معنای تولید شدن تعداد حاملین بار بیشتر) و هم فاصله از سطح (ضخامت) برای حاملین بار در حدی است که شانس بیشتری برای مهاجرت کردن و رسیدن به سطح پیدا می‌کنند. بنابراین بیشینه فعالیت فوتوکاتالیستی در نمونه‌های سه لایه با ضخامت تقریبی ۱۹۸ نانومتر مشاهده شد.



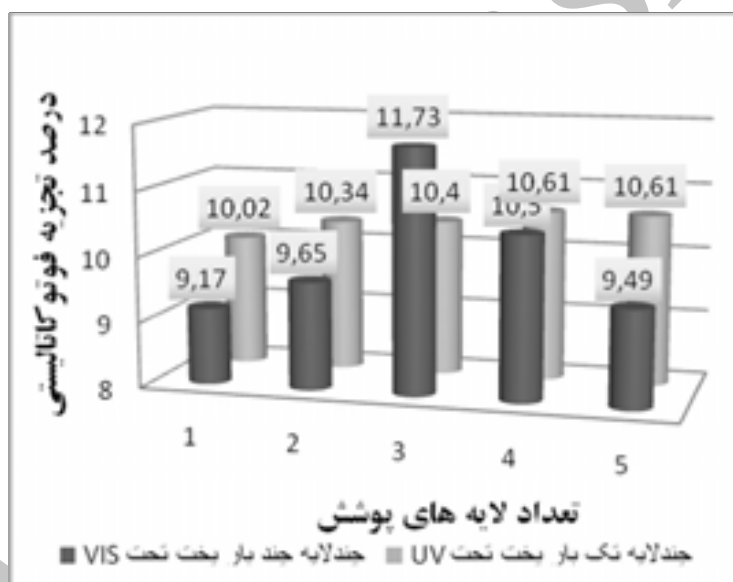
شکل ۱۸- مقایسه درصد تجزیه فوتوکاتالیستی نمونه‌های پوشش چندلایه تکبار پخت تحت تابش UV و VIS.



شکل ۱۹- مقایسه درصد تجزیه فوتوکاتالیستی نمونه‌های پوشش چندلایه چندبار پخت تحت تابش UV و VIS.

در شکل (۲۰) درصد تجزیه فوتوکاتالیستی برای نمونه‌های پوشش چند لایه چند بار پخت تحت VIS با نمونه‌های چندلایه تک بار پخت تحت UV مقایسه شده است. براساس شکل در تمام نمونه‌های چندلایه چند بار پخت، درصد تجزیه فوتوکاتالیستی تحت VIS از نمونه پوشش تک بار پخت نظیر خود (با تعداد لایه‌های مساوی) تحت UV کمتر است. ولی در نمونه سه لایه

(L<sup>3</sup>B<sup>3</sup>) عکس قضیه رخ داده است. به عبارتی نمونه L<sup>3</sup>B<sup>3</sup> تحت نور مرئی به مراتب فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتری نسبت به نمونه L<sup>3</sup>B<sup>1</sup> و یا حتی دیگر نمونه‌های پوشش چند لایه تک بار پخت تحت تابش UV نشان داده است. این مسأله ناشی از همین است که در نمونه L<sup>3</sup>B<sup>3</sup> ضخامتی بهینه حاصل شده است. یعنی با اینکه در فیلم‌های لایه نازک نانوساختار تیتانیایی، جابجایی محدوده جذب ماده به سمت محدوده UV رخ می‌دهد ولی با بهینه بودن ضخامت پوشش پدیده جذب اشعه در محدوده VIS به اندازه کافی وجود دارد که فعالیت فوتوکاتالیستی قابل ملاحظه‌ای ظاهر شود. بر همین اساس، کاهش شدید فعالیت فوتوکاتالیستی در نمونه‌های L<sup>4</sup>B<sup>4</sup> و L<sup>5</sup>B<sup>5</sup> افزایش بیش از حد ضخامت پوشش است. دلیل دیگر افت شدید فعالیت فوتوکاتالیستی در نمونه‌های L<sup>4</sup>B<sup>4</sup> و L<sup>5</sup>B<sup>5</sup> فرایند نفوذ آهن در حین عملیات حرارتی از فولاد زیرپایه به درون پوشش تیتانیا و دپ شدن آهن در ساختار پوشش است. بخصوص در نمونه‌های نام برده که جهت ایجاد لایه‌های پوشش جدید، چندین مرحله پخت انجام شده است. براساس تحقیقات کام لاک لو<sup>1</sup> و همکارانش [۲۱] دپ شدن آهن درون تیتانیا در غلظت‌های مولی بسیار پایین، اثرات شدیدی بر استحاله فازی آناتاز به روتایل گذاشته و درصد نسبی فاز روتایل افزایش می‌یابد [۲۱] و در نهایت خواص فوتوکاتالیستی بر اثر پدیده‌هایی مانند تفکیک بار بعلت حضور فاز روتایل در کنار آناتاز افت پیدا می‌کند.



شکل ۲۰- مقایسه درصد تجزیه فوتوکاتالیستی نمونه‌های پوشش چندلایه چندبارپخت تحت تابش VIS با چندلایه تکبارپخت تحت تابش UV.

نتایج آزمون زبری سطح برای نمونه‌های پوشش چند لایه چند بار پخت در جدول (۵) برحسب پارامتر متوسط زبری سطح<sup>۲</sup> ( $R_a$ ) گزارش شده است. در این جدول بیشینه ارتفاع قله ناهمواری‌های سطح<sup>۳</sup> ( $R_p$ ) و بیشینه عمق دره‌های بین ناهمواری‌های سطح<sup>۴</sup> ( $R_v$ ) نیز برای نمونه‌ها آمده است.

<sup>1</sup> CamLoc Luu

<sup>2</sup> Averaged surface roughness ( $R_a$ )

<sup>3</sup> Maximum profile peak height ( $R_p$ )

<sup>4</sup> Maximum profile valley depth ( $R_v$ )

جدول ۵- نتایج آزمون زبری سطح برای نمونه‌های پوشش چندلایه چند بار پخت

نمونه	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_v$ ( $\mu\text{m}$ )
L1B1	۰/۱۰۷۰	۰/۳۰۷۰	۰/۳۴۳۰
L2B2	۰/۰۹۴۱	۰/۲۸۳۰	۰/۴۵۰۰
L3B3	۰/۰۴۷۸	۰/۱۷۶۰	۰/۳۷۲۰
L4B4	۰/۰۱۸۱	۰/۰۹۳۷	۰/۰۸۰۰
L5B5	۰/۰۱۴۷	۰/۰۲۸۷	۰/۱۵۷۰

$R_a$ - متوسط زبری سطح -  $R_p$  بیشینه ارتفاع قله ناهمواری‌های سطح -  $R_v$  بیشینه عمق دره‌های بین ناهمواری‌های سطح با توجه به جدول در حالت کلی با افزایش تعداد لایه‌های پوشش، متوسط زبری سطح کاهش می‌یابد. این روند کاهشی در نمونه‌های L4B4 و L5B5 به نسبت بیشتر است. علت کاهش زبری سطح با افزایش تعداد لایه‌ها در نمونه‌های پوشش چندلایه، تکرار فرایند غوطه‌وری بمنظور پوشش دهی لایه جدید بر سطح لایه قبلی است. زیرا در حین فرایند غوطه‌وری، امکان پر شدن دره‌های بین ناهمواری‌های سطح لایه پوشش زیرین وجود دارد. بدین ترتیب با افزایش تعداد دفعات غوطه‌وری، در هر مرحله بخشی از ناهمواری‌های سطح پوشش قبلی پر شده و در کل مقدار زبری سطح پوشش‌ها کاهش می‌یابد. کاهش بیشتر متوسط زبری سطح در نمونه‌های L4B4 و L5B5 می‌تواند دلیل دیگری بر کاهش شدید فعالیت فوتوکاتالیستی آنها باشد. چون یکی از عوامل تأثیرگذار بر خاصیت آبدوستی سطح، میزان ناهمواری وزبری سطح است. با کاهش زبری سطح، خاصیت فوق آبدوستی سطح پوشش تیتانیایی افت کرده و در نتیجه آن خواص فوتوکاتالیستی سطح نیز تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۲۲]. براساس تحقیقات، با انجام عملیات حرارتی در فیلم‌های چندلایه نانوساختار تیتانیایی و تغییر یافتن مورفولوژی از حالت لایه‌ای<sup>۱</sup> به حالت دانه‌ای<sup>۲</sup>، میزان متوسط زبری سطح ( $R_a$ ) به علت پدیده رشد کریستالی در حین عملیات حرارتی افزایش می‌یابد [۶]. ولی به هر حال در نمونه‌های پوشش چندلایه چندبارپخت، با تکرار سیکل پخت بمنظور پوشش دهی لایه جدید بر سطح لایه قبلی، افزایش زبری سطح مشاهده نشد. قابل ذکر است که عدم افزایش زبری سطح در این نمونه‌ها با وجود سیکل‌های پخت متوالی، دلیل بر این نیست که پدیده رشد کریستالی اصلاً اتفاق نیافتاده است. بلکه ممکن است به علت ناچیز بودن مقدار آن اثر محسوسی ایجاد نکرده باشد و عوامل دیگر بر پدیده رشد کریستالی در تغییر دادن خصوصیات زبری سطح غالب بوده باشند.

#### ۴ - نتیجه‌گیری

نتایج AFM, SEM, XRD همگی نشان دهنده ابعاد نانومتری ذرات تشکیل دهنده پوشش‌ها بودند. در بررسی مقطع عرضی پوشش‌ها توسط SEM نیز آثار گسستگی و ناپیوستگی بین لایه‌ها مشاهده نشد. نتایج XRD و DTA/TG نشان دهنده تشکیل

<sup>1</sup> Lamellar

<sup>2</sup> Granular



شدن فاز آاناتاز از فاز آمورف در دمای حدود  $350^{\circ}\text{C}$  و تشکیل جوانه‌های فاز روتایل از فاز آاناتاز در حدود  $500^{\circ}\text{C}$  و حذف کامل آاناتاز در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  است. دمای بهینه برای عملیات حرارتی،  $450^{\circ}\text{C}$  بدست آمده که نتایج آزمون فوتوکاتالیستی موید آن بود. نتایج بدست آمده، نشان دهنده تاثیر تعداد لایه‌ها و ضخامت پوشش بر خواص فوتوکاتالیستی آن است. نمونه‌های پوشش چندلایه تک بار پخت به علت ضخامت تقریباً یکسان آنها، هم تحت تابش UV و هم تحت تابش VIS اساساً فعالیت فوتوکاتالیستی مشابهی نسبت به یکدیگر نشان دادند و درصد تجزیه فوتوکاتالیستی آنها برحسب تعداد دفعات غوطه‌وری چندان تغییر نکرد. در نمونه‌های پوشش چندلایه چند بار پخت هم تحت تابش UV و هم تحت تابش VIS با افزایش تعداد لایه‌ها و افزایش ضخامت پوشش، درصد تجزیه فوتوکاتالیستی بطور محسوسی افزایش یافت و در نمونه سه لایه به مقدار بیشینه خود رسید و سپس در نمونه‌های چهار لایه و پنج لایه، یک کاهش شدید حاصل شد. متوسط زبری سطح در نمونه‌های پوشش چندلایه چند بار پخت با افزایش تعداد لایه‌ها از  $0.107\ \mu\text{m}$  در نمونه تک لایه به  $0.147\ \mu\text{m}$  در نمونه پنج لایه کاهش یافت. از لحاظ خواص فوتوکاتالیستی ضخامت بهینه برای پوشش تیتانیایی ۱۹۸ نانومتر مربوط به نمونه ۳ لایه ۳ بار پخت بدست آمد.

## مراجع

1. Evans, P. and Sheel, D. W. (2007) "Photoactive and antibacterial  $\text{TiO}_2$  thin films on stainless steel", *Surface and Coatings Technology*, 201, 9319–9324.
2. Evans, P. and English, T. and Hammond, D. and Pemble, M. E. and Sheel, D.W. (2007) "The role of  $\text{SiO}_2$  barrier layers in determining the structure and photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  films deposited on stainless steel", *Applied Catalysis A: General*, 321, 140–146.
3. Permpoon, S. and Fallet, M. and Berthomé, G. and Langlet, M. (2005) "Photo-Induced Hydrophilicity of  $\text{TiO}_2$  Films Deposited on Stainless Steel via Sol-Gel Technique", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 35, 127–136.
4. Parkin, Ivan P. and Palgrave, Robert G. (2005) "Self-cleaning coatings", *Journal of Materials Chemistry*, 15, 1689–1695.
5. Sakai, Nobuyuki and Ebina, Yasuo and Takada, Kazunori and Sasaki, Takayoshi (2004) "Electronic Band Structure of Titania Semiconductor Nanosheets Revealed by Electrochemical and Photoelectrochemical Studies", *Journal of the American Chemical Society*, 126 (18), 5851-5858.
6. Shibata, Tatsuo and Sakai, Nobuyuki and Fukuda, Katsutoshi and Ebina, Yasuo and Sasaki, Takayoshi (2007) "Photocatalytic properties of titania nanostructured films fabricated from

- titania nanosheets”, Physical Chemistry Chemical Physics, 9, 2413-2420.
7. Chen, Y. (2007) "The Role of Preparation Conditions in Sol-Gel Methods on the Synthesis of Nanostructured Photocatalytic Films for Water Treatment", Doctor of Philosophy, Civil and Environmental Engineering of the College of Engineering, University of Cincinnati.
  8. Chen, Yongjun and Dionysiou, Dionysios D. (2006) "Correlation of structural properties and film thickness to photocatalytic activity of thick TiO<sub>2</sub> films coated on stainless steel”, Applied Catalysis B: Environmental, 69, 24–33.
  9. Verma, A. and Agnihotry, S. A. (2007) "Thermal treatment effect on nanostructured TiO<sub>2</sub> films deposited using diethanolamine stabilized precursor sol", Electrochimica Acta, vol. 52, 2701-2709.
  10. Takahashi, Y. and Ohsugi, A. and Arafuka, T. and Ohya, T. and Ban, T. and Ohya, Y. (2000) "Development of New Modifiers for Titanium Alkoxide-Based Sol-Gel Process", Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 17, 227-238.
  ۱۱. مظلوم، م. (۱۳۸۸) "تاثیر شرایط سنتز و افزودنی‌ها بر خواص فوتوکاتالیستی تیتانیا نانوساختار"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مواد و متالورژی، تهران.
  12. Cullity, B. D. and Stock, S. R. (2001) Elements of X-Ray Diffraction (3<sup>th</sup> edn), Addison-Wesley 1956.
  13. Hanaor, D. A. H. and Sorrell, C. C. (2011) "Review of anatase to rutile phase transformation", Journal of Materials Science, vol. 46, 855-874.
  14. Barati, N. and Faghihi Sani, M. A. (2009) "Coating of Titania Nanoparticles on Stainless Steel Using an Alkoxide Precursor”, Prog. Color Colorants Coat, 2, 71-78.
  15. Diebold, Ulrike (2003) "The surface science of titanium dioxide”, Surface Science Reports, 48, 53-229.
  16. Lee, Chang-Soo and Kim, Jungwon and Son, J. Y. and Maeng, W. J. and Jo, Du-Hwan (2009) "Plasma-Enhanced ALD of TiO<sub>2</sub> Thin Films on SUS 304 Stainless Steel for Photocatalytic Application”, Journal of The Electrochemical Society, 156, 188-192.
  17. Linsebigler, Amy L. and Lu, Guangquan and Yates, John T. (1995) "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results”, Chemical Reviews, Vol. 95, No. 3, 735-758.

18. Warriar, K. G. K. and Rajesh Kumar, S. and Siby, C. P. and Werner, G. (2001) "High Temperature Stabilisation of Pores in Sol-Gel Titania in Presence of Silica", *Journal of Porous Materials*, 8, 311–317.
19. Cheng, Ping and Zheng, Maoping and Jin, Yanping and Huang, Qiang and Gu, Mingyuan (2003) "Preparation and characterization of silica-doped titania photocatalyst through sol-gel method", *Materials Letters*, 57, 2989– 2994.
20. Bakardjieva, Snezana and Subrt, Jan and Stengl, Vaclav and Dianez, Maria Jesus and Sayagues, Maria Jesus (2005) "Photoactivity of anatase-rutile TiO<sub>2</sub> nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase", *Applied Catalysis B: Environmental*, 58, 193–202.
21. Luu, Cam Loc and Nguyen, Quoc Tuan and Ho, Si Thoang (2010) "Synthesis and characterization of Fe-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst by the sol-gel method", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 1, 015008 (5pp).
22. Parkin, Ivan P. and Palgrave, Robert G. (2005) "Self-cleaning coatings", *Journal of Materials Chemistry*, 15, 1689–1695.