



لیگ
جمهوری اسلامی ایران
جمهوری اسلامی ایران

بیستمین کنفرانس اپتیک و فotonیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فotonیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



دوب همزمان نیتروژن و نقره در ساختار TiO_2 به هدف ایجاد پوشش فوتوكاتالیست فعال در محدوده نور مرئی

زهرا عظیمی و ابوالقاسم دولتی

دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد

چکیده - در این پژوهش هدف ایجاد پوشش خودتمیزشونده فعال در محدوده نور مرئی با دوب سنگین نیتروژن و دوب جزئی نقره با درصدهای مختلف است. برای این منظور از زیرلایه شیشه‌ای سودالایم استفاده شد و بعد از اعمال پوشش سیلیکایی به عنوان لایه مانع، تیتانیا ایجاد شده طی فرآیند سل ژل، به روش غوطه‌وری بر روی نمونه پوشش داده شد. برای بررسی خواص پوشش طیف جذبی UV-vis، آزمون تفرق اشعه X، میکروسکوپ الکترونی روبشی و آزمون زاویه تماس بر روی نمونه‌ها انجام شد. نتایج نشان داد دوب نیتروژن در ساختار تیتانیا و همچنین افزایش دوب نقره تا ۰.۴۲٪ سبب کاهش باند ممنوعه تیتانیا و فعال بودن آن در محدوده نور مرئی می‌شود و افزایش بیشتر آن مطلوب نمی‌باشد. کلید واژه- دوب همزمان نقره و نیتروژن، خود تمیز شوندگی، سل ژل، غوطه‌وری.

Co-doping Nitrogen and Silver in TiO_2 Structure for Deposition of Active Photocatalyst Coating in Visible Spectrum

Zahra Azimi and Abolghasem Dolati

Sharif University of Technology, Department of Material Science and Engineering

Abstract- In this research, by co-doping nitrogen and various percentages of atomic silver and using silica as a prelayer, a titania coating was deposited on the soda-lime glass substrate to produce self-cleaning surface which is active in visible light irradiation. The materials were synthesized by sol-gel method at room temperature and coated on the soda-lime glass by dip coating method.

The prepared samples were characterized by UV-vis absorbance spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscope and contact angle test. Results represented doping of nitrogen and increasing silver dopant up to 0.42% can decrease the band gap of titania.

Keywords: co-doping N and Ag, self cleaning, sol-gel, dip coating.

برای تهیه سل تیتانیایی حاوی نقره و نیتروژن از آب و اسید نیتریک و تیتانیوم تراالیزوپروپکساید و اتانول به ترتیب به نسبت های مولی ۱، ۰/۲، ۱، ۰/۲۳ استفاده شد. برای دوب نیتروژن به میزان ۹ درصد اتمی از تری اتانول آمین (TEA) استفاده شد. دوب نقره در مقادیر مختلف (۰/۰۸، ۰/۱۷، ۰/۲۵، ۰/۳۴، ۰/۴۲، ۰/۵۱) در صفاتی انجام شد. برای دوب نقره از سل پایدار نقره ایجاد شده با نیترات نقره و با غلظت ۱/۰ مولار، در حجم های مختلف استفاده شد. ابتدا کل TTIP به ۱۳ mol اتانول تحت هم زدن شدید افزوده شد (محلول A). سپس مقدار مشخص سل نقره، TEA، اسید نیتریک و آب مقطر به ۱۰ mol الكل تحت هم زدن شدید اضافه شد (محلول B). محلول B به صورت قطره قطره به محلول A افزوده شد و بعد از ۲ ساعت هم زدن و یک روز پیرسازی سل آماده پوشش دادن روی شیشه های پوشش داده شده با SiO_2 است. پوشش دادن به روش غوطه وری انجام شد و برای داشتن نمونه دو بار پوشش داده شده پس از خشک کردن به مدت ۳۰ دقیقه در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۸۰ و کلسینه کردن در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۴۵۰ با زمان نگهداری ۱ ساعت، نمونه ها مجدد پوشش داده شدند و سپس خشک و کلسینه شد. برای پایداری سل و جلوگیری از آگلومریزاسیون نانو ذرات از پلی‌ونیل‌پیرولیدون استفاده گردید.

نمونه ها طبق جدول ۱ نامگذاری شدند:

جدول ۱- کدگذاری نمونه های مختلف

مقدار نقره(%)	مقدار نیتروژن(%)	کد نمونه
.	.	T.E
.	۹	TN.E
۰/۰۸	۹	TN.E1
۰/۱۷	۹	TN.E2
۰/۲۵	۹	TN.E3
۰/۳۴	۹	TN.E4
۰/۴۲	۹	TN.E5
۰/۵۱	۹	TN.E6

در نهایت خواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژی و آبدوستی سطوح پوشش داده شده با تست زاویه ترشوندگی مورد بررسی قرار گرفت.

۱- مقدمه

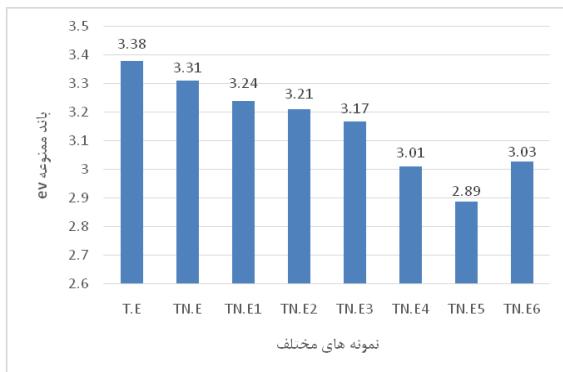
از دو خاصیت فوتوكاتالیستی و فوق آبدوستی فاز آناناتاز نیمه‌هادی تیتانیا برای تصفیه آب و فاضلاب‌ها، حذف آلودگی هوا و ساختمان‌ها، تسريع واکنش‌های فوتوشیمیایی مانند تولید هیدروژن، ساخت سطوح ولايه‌های ضدمه و شیشه‌های خودتمیزشونده استفاده می‌شود [۱]. آنچه کاربردهای تیتانیا را محدود می‌کند، داشتن پیش شرط UV برای ایجاد خاصیت فوتوكاتالیستی به دلیل باند ممنوعه بالای آن ($3/2\text{ev}$) و همچنین ترکیب مجدد آسان الکترون-حفره های تهییج شده آن است [۲]. برای رفع این مشکلات از دوب آنیونی، کاتیونی و ایجاد کامپوزیت تیتانیا با نیمه هادی های دیگر استفاده می‌شود [۳]. از بین عناصر غیرفلزی نیتروژن به علت داشتن شعاع یونی نزدیک با اکسیژن تیتانیا و در نتیجه ترکیب حالت $\text{O}_{2\text{p}}$ با $\text{N}_{2\text{p}}$ توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۳]. از طرفی نقره دارای سطح فرمی کمتر از دی- اکسیدتیتانیم می‌باشد و به عنوان تله الکترونی رفتار می‌کند [۴]. نقره علاوه بر کاهش باند ممنوعه تیتانیا، به علت خاصیت آنتی‌باتریال ذاتی که دارد دوپنت مطلوبی در کنار تیتانیا به حساب می‌آید. دوب همزمان سبب افزایش جذب در محدوده نور مرئی و در نتیجه افزایش فوتوكاتالیستی تیتانیا می‌شود [۵].

در این پژوهش با دوب همزمان نیتروژن و نقره باند ممنوعه تیتانیا در شیشه های خودتمیزشونده کاهش یافته و خودتمیزشوندگی را در محدوده نور مرئی شاهد هستیم.

۲- روش انجام آزمایش

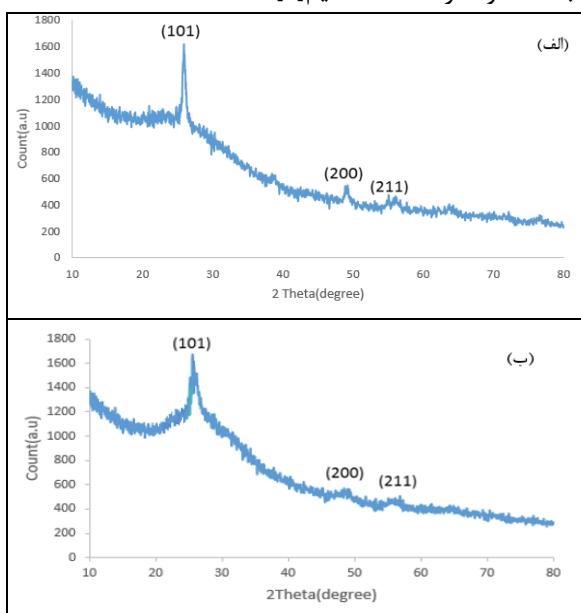
مواد اولیه تترا اتیل اورتوسیلیکات، اتانول، آب و اسیدنیتریک به ترتیب با نسبت های مولی ۰/۵، ۰/۲۲، ۰/۸ و ۰/۰۱ انتخاب شدند. ابتدا اتانول و تتراتیل اورتوسیلیکات مخلوط شدند و سپس آب و اسیدنیتریک افزوده شدند. بعد از ۳ ساعت هم خوردن در دمای محیط و ۲۴ ساعت پیرسازی، سل SiO_2 با روش غوطه وری بر روی شیشه های سودالایم آماده سازی شده، پوشش داده شد. پس از خشک کردن در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۱۰۰ و کلسینه کردن در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۴۵۰، نمونه های با لایع مانع SiO_2 آماده هستند تا پوشش های تیتانیایی بر روی آن ها اعمال شوند.

برای مقایسه کمی نتایج طیف جذب نمودار $(\alpha h\theta)^{1/2}$ بر حسب $h\theta$ رسم شد و با استفاده از برون یابی خطی آن باند ممنوعه محاسبه شد(شکل ۳). نتایج حاصل از این برون یابی خطی برای همه نمونه ها در شکل ۳ به صورت مقایسه ای آورده شده است.



شکل ۳: تغییرات باند ممنوعه در نمونه های مختلف

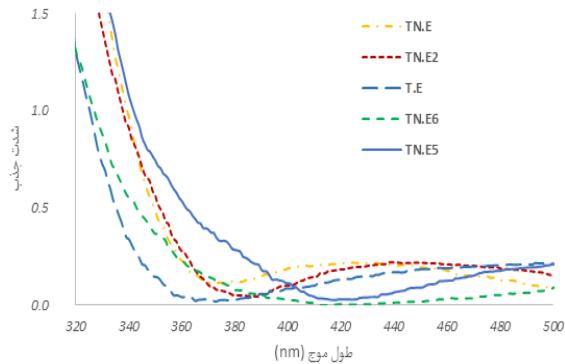
زیاد بودن باند ممنوعه نمونه ها حتی نسبت به فاز آناتاز تیتانیک خالص را می توان به پدیده نفوذ یون های سدیم از زیرپایه شیشه ای به پوشش در طی عملیات حرارتی نسبت داد. در واقع سدیم مهاجرت کننده با تیتانیم سطح واکنش داده و فاز تیتانات سدیم را تشکیل می دهد و در این شرایط از میزان فاز آناتاز کاسته شده و افزایش انرژی باند ممنوعه را شاهد هستیم[۶].



شکل ۴: الگوی پراش اشعه X در دو نمونه (الف) T.E، (ب) TN.E5

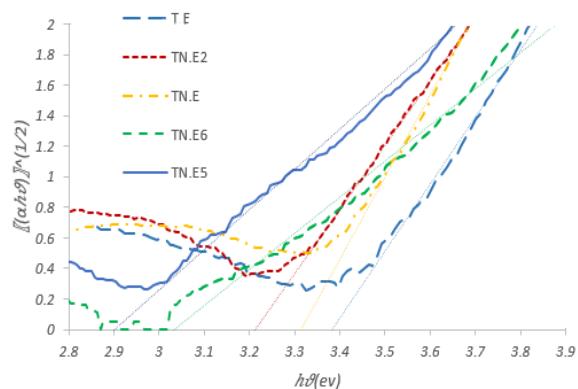
۳- نتایج و بحث

برای بررسی خواص نوری پوشش ها طیف جذب و عبور اپتیکی UV-Vis تمام نمونه ها گرفته شد. شکل ۱ طیف جذب UV-Vis پنج نمونه را در محدوده ۳۲۰-۵۰۰ nm نشان می دهد.



شکل ۱: طیف جذب بر حسب طول موج نمونه های TN.E، T.E، TN.E6 و TN.E5، TN.E2

افتی که در نمودارها مشاهده می شود به دلیل جذب اشعه توسط نمونه ها و در نتیجه یافتن انرژی کافی برای تحریک الکترون ها و انتقال آنها از باند ظرفیت به باند هدایت است. همانگونه که در شکل ۱ مشاهده می شود با افزودن نیتروژن و دوپ آن در ساختار تیتانیا لبه جذب به سمت طول موج های بیشتر جا به جا شده است. همچنین مشاهده شد که با افزودن نقره حداقل به میزان ۴۲٪ در ساختار تیتانیای دوپ شده با نیتروژن، منحنی جذب به سمت طول موج های بیشتر جا به جا می شود و به تبع آن کاهش باند ممنوعه را خواهیم داشت. اما افزودن بیش از این مقدار نقره اثر معکوس داشته و منحنی جذب را به سمت طول موج های کمتر جا به جا می کند.



شکل ۲: نمودار $(\alpha h\theta)^{1/2}$ بر حسب $h\theta$ برای محاسبه باند ممنوعه نمونه های TN.E6، TN.E5، TN.E2، TN.E، T.E

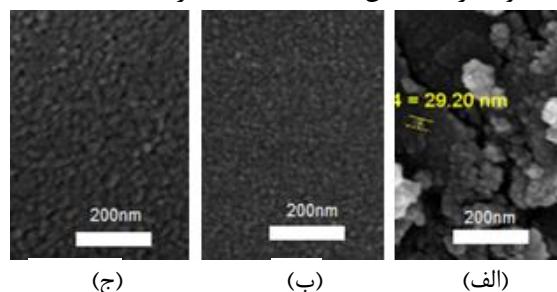
۴- نتیجه گیری

با استفاده تفرق اشعه \times وجود فاز آناتاز تایید شد. در طیف جذبی نمونه ها مشاهده شد با دوب سنگین نیتروژن به میزان ۶٪.mol و همچنین دوب نقره حداکثر تا ۴۲٪.mol باند منوعه تیتانیا کاهش یافته و در نتیجه بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی را خواهیم داشت. با آزمون زاویه ترشوندگی مشاهده شد کلیه سطحی آبدوست دارند. نتایج FE-SEM نشان داد که با افزودن نیتروژن اندازه دانه ها افزایش میابد. با افزودن نقره در قسمت هایی از نمونه سایز دانه ها افزایش یافت و به ۳۰ nm رسید. با ایجاد خاصیت فوتوکاتالیستی در محدوده نورمری و حفظ خاصیت آبدوستی برای مدت طولانی در نبود تابش نور می توان خاصیت خودتمیزشوندگی را در نبود اشعه UV شاهد بود و پوشش هایی خود تمیز شونده و کاربردی در سطوح داخلی ساختمان ها ایجاد کرد.

مراجع

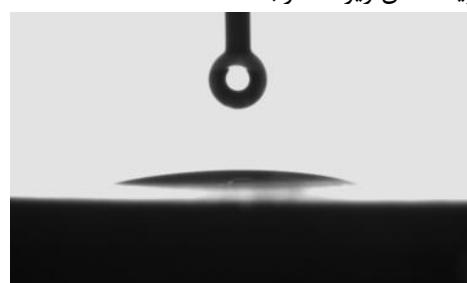
- [1] Fujishima H., "Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO_2/SiO_2 films", *Surface & Coatings Technology*. 191(1970) 155-160.
- [2] Thind S.S., Wu Gu., Chen A., "Synthesis of mesoporous nitrogen–tungsten co-doped TiO_2 photocatalysts with high visible light activity", *Applied CatalysisB: Environmental*. 111- 112 (2012) 38- 45.
- [3] Cheng X., Yu X., Xing Z., Wan J., "Enhanced Photocatalytic Activity of Nitrogen Doped TiO_2 Anatase Nano-Particle under Simulated Sunlight Irradiation", *Energy Procedia*. 16 (2012) 598 – 605.
- [4] Kumar S.G. and Devi L.G., "Review on Modified TiO_2 Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics," *Journal of Physical Chemistry* . 115(2011)13211-13241.
- [5] Su Y., Xiao Y., Li Y., Du Y., Zhang Y., "Preparation, photocatalytic performance and electronic structures of visible-light-driven Fe-N-codoped TiO_2 nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics*. 126 (2011) 761–768.
- [6] Yu J., Zhao X., Zhao Q., Wang G., "Preparation and characterization of super-hydrophilic porous TiO_2 coating films" *Materials Chemistry and Physics*. 68 (2001) 253–259.

آنالیز پراش اشعه \times بر روی نمونه های شیشه ای پوشش داده شده با تیتانیای خالص (به عنوان نمونه شاهد) و تیتانیای حاوی نیتروژن و ۴۲٪ اتمی نقره (نمونه بهینه در طیف جذبی در محدوده نورمری) انجام شد. همانگونه که در شکل ۴ مشاهده می شود در هر دو نمونه فاز آناتاز که فاز مطلوب بود تشکیل شده و هیچ فازوتایلی تشکیل نشده است. نتایج FE-SEM نشان داد پوشش ها کاملاً یکنواخت و بدون ترک هستند. در نمونه T.E به علت داشتن دانه هایی با ابعاد زیر ۲۰ nm امکان مشاهده ساختار دانه ها با میکروسکوپ روپی وجود نداشت (شکل ب). همچنین مشاهده شد با افزایش نیتروژن (نمونه TN.E5) دانه ها درشت تر شده و در نتیجه دانه های ریز در سطح مشاهده می شوند. در نمونه TN.E5 ابعاد دانه ها بزرگتر شده و اندازه میانگین دانه ها به ۳۰ nm رسیده است.



شکل ۵: تصاویر FE-SEM نمونه های (الف)، (ب)، (ج) TN.E5 و TN.E

به منظور بررسی آبدوستی نمونه ها آزمون زاویه ترشوندگی از کلیه نمونه ها گرفته شد. نتایج به دست آمده حاکی از آن بود که نمونه هایی که ۱۴ روز در تاریکی نگه داشته شده بودند و هیچ فوتونی به آن ها تابیده نشده بود در تاریکی نیز خاصیت آبدوستی خود را حفظ کرده و زاویه تماسی زیر ۱۰ درجه داشته و سطحی آبدوست دارند. زاویه تماس قطره آب با نمونه TN.E5 در شکل ۶ آورده شده است. به همین صورت در کلیه نمونه ها زاویه تماس زیر ۱۰ درجه مشاهده شد.



شکل ۶: زاویه تماس قطره آب با پوشش TN.E5