



دوپ همزمان نیتروژن و نقره در ساختار TiO_2 به هدف ایجاد پوشش فوتوکاتالیست فعال در محدوده نور مرئی

زهره 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 دوپ سنگین نیتروژن و دوپ 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، تیتانیای 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 نمونه ها انجام شد. نتایج نشان داد دوپ نیتروژن در ساختار تیتانیا و همچنین افزایش دوپ نقره تا ۰/۴۲٪ سبب کاهش باند ممنوعه تیتانیا و فعال بودن آن در محدوده نور مرئی می شود و افزایش بیشتر آن مطلوب نمی باشد. کلید واژه- دوپ همزمان نقره و نیتروژن، خود تمیز شوندگی، سل ژل، غوطه وری.

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.

۱- مقدمه

برای تهیه سل تیتانیایی حاوی نقره و نیتروژن از آب و اسید نیتریک و تیتانیم تترایزوپروپوکساید و اتانول به ترتیب به نسبت های مولی ۱، ۰/۲، ۱، ۲۳ استفاده شد. برای دوپ نیتروژن به میزان ۹ درصد اتمی از تری اتانول آمین (TEA) استفاده شد. دوپ نقره در مقادیر مختلف ۰/۰۸، ۰/۱۷، ۰/۲۵، ۰/۳۴، ۰/۴۲، ۰/۵۱ درصد اتمی انجام شد. برای دوپ نقره از سل پایدار نقره ایجاد شده با نیترات نقره و با غلظت ۰/۱ 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 الکل 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 80°C و کلسینه کردن در دمای 450°C با زمان نگهداری ۱ ساعت، نمونه ها مجدداً پوشش داده شدند و سپس خشک و کلسینه شد. برای پایداری سل و جلوگیری از آگلومریزاسیون نانو ذرات از پلی ونیل پیرولیدون استفاده گردید. نمونه ها طبق جدول ۱ نام گذاری شدند:

جدول ۱- کدگذاری نمونه های مختلف

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

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

از دو خاصیت فوتوکاتالیستی و فوق آبدوستی فاز آنا تا ز نیمه هادی تیتانیا برای تصفیه آب و فاضلاب ها، حذف آلودگی هوا و ساختمان ها، تسریع واکنش های فوتوشیمیایی مانند تولید هیدروژن، ساخت سطوح ولایه های ضدمه و شیشه های خود تمیز شونده استفاده می شود [۱]. آنچه کاربردهای تیتانیا را محدود می کند، داشتن پیش شرط UV برای ایجاد خاصیت فوتوکاتالیستی 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 دوپ آنیونی، کاتیونی و ایجاد کامپوزیت تیتانیا با نیمه هادی های دیگر استفاده می شود [۳]. از بین عناصر غیر فلزی نیتروژن به علت داشتن شعاع یونی نزدیک با اکسیژن تیتانیا و در نتیجه ترکیب حالت $2p$ با $O2p$ توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۳]. از طرفی نقره دارای سطح فرمی کمتر از دی-اکسید تیتانیم می باشد و به عنوان تله الکترونی رفتار می کند [۴]. نقره علاوه بر کاهش باند ممنوعه تیتانیا، به علت خاصیت آنتی باکتریال ذاتی که دارد دوپنت مطلوبی در کنار تیتانیا به حساب می آید. دوپ همزمان سبب افزایش جذب در محدوده نور مرئی و در نتیجه افزایش فوتوکاتالیستی تیتانیا می شود [۵].

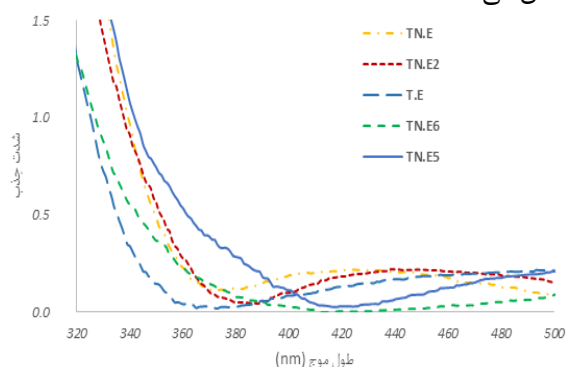
در این پژوهش با دوپ همزمان نیتروژن و نقره باند ممنوعه تیتانیا در شیشه های خود تمیز شونده کاهش یافته و خود تمیز شوندگی را در محدوده نور مرئی شاهد هستیم.

۲- روش انجام آزمایش

مواد اولیه تترایل اورتوسیلیکات، اتانول، آب و اسید نیتریک به ترتیب با نسبت های مولی ۰/۵، ۲۲، ۱/۸ و ۰/۱ انتخاب شدند. ابتدا اتانول و تترایل اورتوسیلیکات مخلوط شدند و سپس آب و اسید نیتریک 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 100°C و کلسینه کردن در دمای 450°C ، نمونه های با لایع مانع SiO_2 آماده هستند تا پوشش های تیتانیایی بر روی آن ها اعمال شوند.

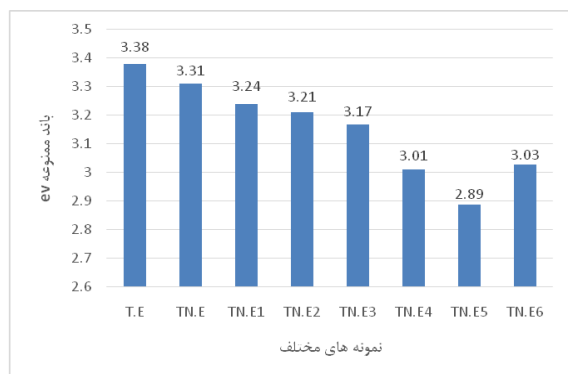
۳- نتایج و بحث

برای بررسی خواص نوری پوشش‌ها طیف جذب و عبور اپتیکی UV-Vis تمام نمونه‌ها گرفته شد. شکل ۱ طیف جذب UV-Vis پنج نمونه را در محدوده ۳۲۰-۵۰۰ nm نشان می‌دهد.



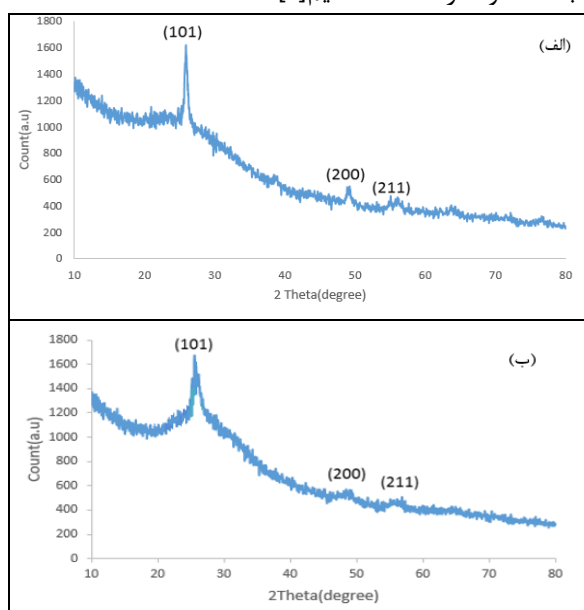
شکل ۱: طیف جذب بر حسب طول موج نمونه‌های TN.E, T.E, TN.E5, TN.E6 و TN.E2

برای مقایسه کمی نتایج طیف جذب نمودار $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ رسم شد و با استفاده از برون‌یابی خطی آن باند ممنوعه محاسبه شد (شکل ۲). نتایج حاصل از این برون‌یابی خطی برای همه نمونه‌ها در شکل ۳ به صورت مقایسه‌ای آورده شده است.



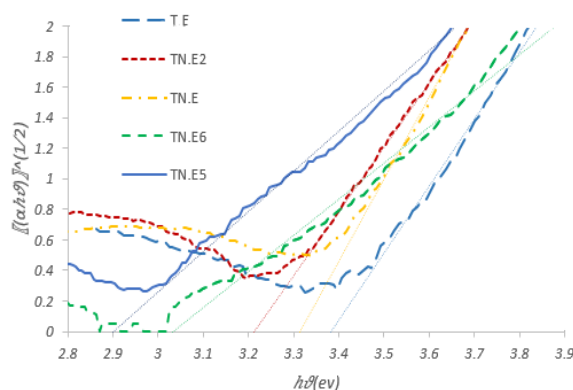
شکل ۳: تغییرات باند ممنوعه در نمونه‌های مختلف

زیاد بودن باند ممنوعه نمونه‌ها حتی نسبت به فاز آناتاز تیتانای خالص را می‌توان به پدیده نفوذ یون‌های سدیم از زیرپایه شیشه‌ای به پوشش در طی عملیات حرارتی نسبت داد. در واقع سدیم مهاجرت‌کننده با تیتانیم سطح واکنش داده و فاز تیتانات سدیم را تشکیل می‌دهد 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) TN.E5، ب) T.E

افتی که در نمودارها مشاهده می‌شود به دلیل جذب اشعه توسط نمونه‌ها و در نتیجه یافتن انرژی کافی برای تحریک الکترون‌ها و انتقال آنها از باند ظرفیت به باند هدایت است. همانگونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود با افزودن نیتروژن و دوپ آن در ساختار تیتانیا لبه جذب به سمت طول موج‌های بیشتر جا به جا شده است. همچنین مشاهده شد که با افزودن نقره حداکثر به میزان ۴۲٪ در ساختار تیتانیای دوپ شده با نیتروژن، منحنی جذب به سمت طول موج‌های بیشتر جا به جا می‌شود 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 موج‌های کمتر جا به جا می‌کند.

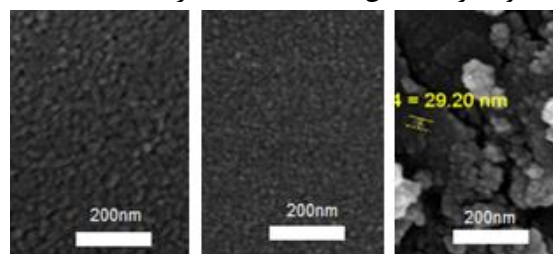


شکل ۲: نمودار $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ برای محاسبه باند ممنوعه نمونه‌های T.E, TN.E, TN.E2, TN.E5 و TN.E6

۴- نتیجه گیری

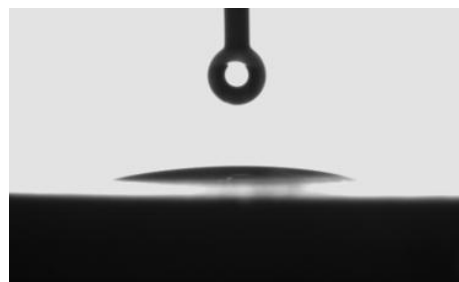
با استفاده تفرق اشعه x وجود فاز آناتاز تایید شد. در طیف جذبی نمونه ها مشاهده شد با دوپ سنگین نیتروژن به میزان ۹/mol و همچنین دوپ نقره حداکثر تا ۰/۴۲/mol باند ممنوعه تیتانیا کاهش یافته و در نتیجه بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی را خواهیم داشت. با آزمون زاویه ترشوندگی مشاهده شد کلیه سطحی آبدوست دارند. نتایج 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 ۳۰nm 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.

آنالیز پراش اشعه x بر روی نمونه های شیشه ای پوشش داده شده با تیتانیای خالص (به عنوان نمونه شاهد) و تیتانیای حاوی نیتروژن و ۰/۴۲ 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 فاز روتاییلی 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 ۲۰nm امکان مشاهده ساختار دانه ها با میکروسکوپ روبشی وجود نداشت (شکل ب). همچنین مشاهده شد با افزایش نیتروژن (نمونه TN.E) 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 ۳۰nm رسیده است.



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

مراجع

- [1] Fujishima H., "Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 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.