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

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 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 substarte 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 incrasing 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.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-11-16]

۱- مقدمه

از دو خاصیت فوتوکاتالیستی و فوق آبدوستی فاز آناتاز نیمه‌هادی تیتانیا برای تصفیه آب و فاضلاب‌ها، حذف آلودگی هوا و ساختمان‌ها، تسریع واکنش‌های فوتوشیمیایی مانند تولید هیدروژن، ساخت سطوح ولایه‌های ضدمه و شیشه‌های خودتمیزشونده استفاده می‌شود[۱]. آنچه کاربردهای تیتانیا را محدود می کند، داشتن پیش شرط UV برای ایجاد خاصیت فوتوکاتالیستی به دلیل باند ممنوعه بالای آن(۳/۲ev) 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 غیرفلزی نیتروژن به علت داشتن شعاع یونی نزدیک با اکسیژن تیتانیا و در نتیجه ترکیب حالت N2p با O2p 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 می-کند[۴]. نقره علاوه بر کاهش باند ممنوعه تیتانیا، به علت خاصیت آنتی‌باکتریال 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 خودتمیزشونده کاهش یافته و خودتمیزشوندگی را در محدوده نورمرئی شاهد هستیم.

۲- روش انجام آزمایش

مواد اولیه تترا اتیل اورتوسیلیکات، اتانول، آب و اسیدنیتریک به ترتیب با نسبت های مولی ۰/۵، ۲۲، ۱/۸ و ۰/۰۱ انتخاب شدند. ابتدا اتانول و تترااتیل‌اورتوسیلیکات مخلوط شدند و سپس آب و اسیدنیتریک افزوده شدند. بعد از ۳ساعت هم خوردن در دمای محیط و ۲۴ساعت 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°C ۱۰۰ و کلسینه کردن در دمای°C ۴۵۰، نمونه های با لایع مانع SiO_2 آماده هستند تا پوشش های تیتانیایی بر روی آن ها اعمال شوند.

برای تهیه سل تیتانیایی حاوی نقره و نیتروژن از آب و اسید نیتریک و تیتانیم‌تترااایزوپروپکساید و اتانول به ترتیب به نسبت های مولی ۱، ۰/۲، ۱، ۲۳استفاده شد. برای دوپ نیتروژن به میزان ۹درصد 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 درصداتمی انجام شد. برای دوپ نقره از سل پایدار نقره ایجاد شده با نیترات نقره و با غلظت ۰/۱مولار، در حجم های مختلف استفاده شد. ابتدا کل TTIPبه ۱۳mol اتانول تحت هم زدن شدید افزوده شد(محلولA). سپس مقدار مشخص سل نقره، TEA، اسید نیتریک و آب مقطر به۱۰mol الکل تحت هم زدن شدید اضافه شد(محلولB). محلول B به صورت قطره قطره به محلول A افزوده شد و بعد از ۲ساعت هم زدن و یک روز پیرسازی سل آماده پوشش دادن روی شیشه های پوشش داده شده با SiO_2 است. پوشش دادن به روش غوطه‌وری انجام شد و برای داشتن نمونه دو بار پوشش داده شده پس از خشک کردن به مدت ۳۰دقیقه در دمای °C ۸۰ و کلسینه کردن در دمای°C ۴۵۰ با زمان نگهداری ۱ ساعت، نمونه‌ها 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:

جدول۱- کدگذاری نمونه های مختلف

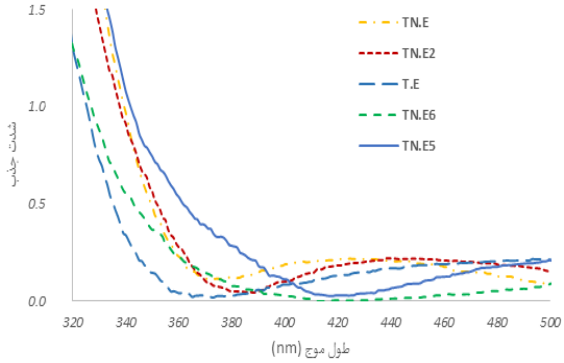
کد نمونه	مقدار نیتروژن(٪)	مقدار نقره(٪)
T.E	۰	۰
TN.E	۹	۰
TN.E1	۹	۰/۰۸
TN.E2	۹	۰/۱۷
TN.E3	۹	۰/۲۵
TN.E4	۹	۰/۳۴
TN.E5	۹	۰/۴۲
TN.E6	۹	۰/۵۱

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

[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-11-16]

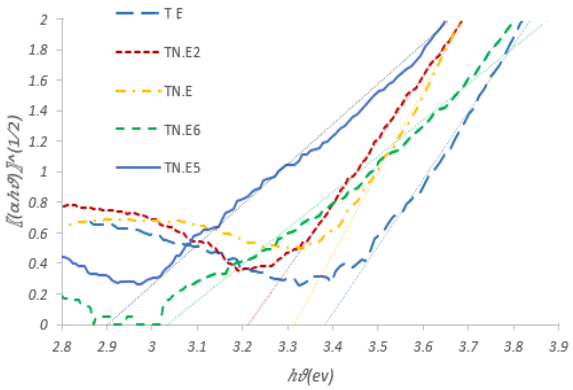
۳- نتایج و بحث

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



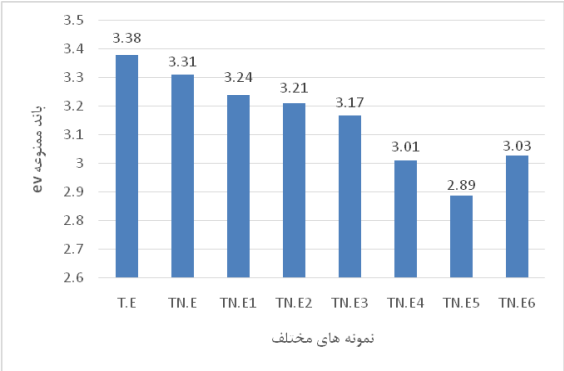
شکل ۱: طیف جذب بر حسب طول موج نمونه های T.E، TN.E، TN.E2، TN.E5 وTN.E6

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 حداکثر به میزان ۰/۴۲٪ 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.



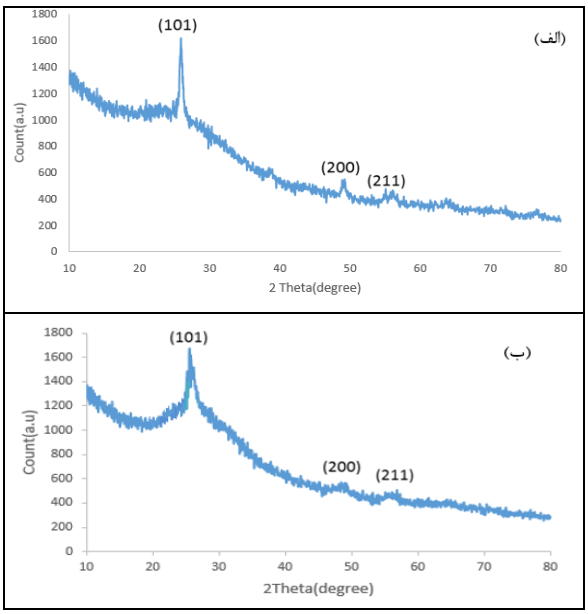
شکل ۲: نمودار $(\alpha h\vartheta)^{1/2}$ بر حسب $h\vartheta$ برای محاسبه باند ممنوعه نمونه های T.E، TN.E ، TN.E2 ، TN.E5 و TN.E6

برای مقایسه کمی نتایج طیف جذب نمودار $(\alpha h\vartheta)^{1/2}$ بر حسب $h\vartheta$ رسم شد و با استفاده از برون یابی خطی آن باند ممنوعه محاسبه شد(شکل۲). 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

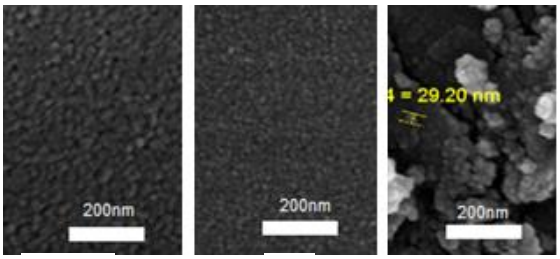
زیاد بودن باند ممنوعه نمونه ها حتی نسبت به فاز آناتاز تیتانای خالص را می توان به پدیده نفوذ یون های سدیم از زیرپایه شیشه ای به پوشش در طی عملیات حرارتی نسبت داد. در واقع سدیم مهاجرت کننده با تیتانیم سطح واکنش داده و فاز تیتانات سدیم را تشکیل می دهد و در این شرایط از میزان فاز آناتاز کاسته شده و افزایش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



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

[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-11-16]

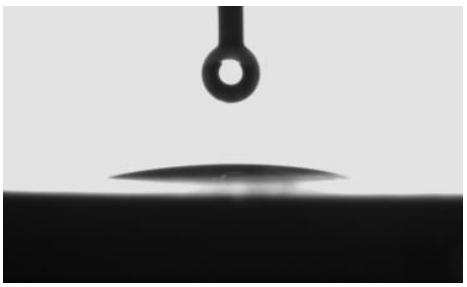
آنالیز پراش اشعه x بر روی نمونه های شیشه ای پوشش داده شده با تیتانیای خالص(به عنوان نمونه شاهد) و تیتانیای حاوی نیتروژن و ۰/۴۲٪ اتمی نقره(نمونه بهینه در طیف جذبی در محدوده نورمریی) انجام شد. همانگونه که در شکل ۴ مشاهده می شود در هر دو نمونه فاز آناتاز که فاز مطلوب بود تشکیل شده و هیچ فازروتایلی تشکیل نشده است. نتایج FE-SEM نشان داد پوشش‌ها کاملا یکنواخت و بدون ترک هستند. در نمونه T.E به علت داشتن دانه هایی با ابعاد زیر۲۰nm امکان مشاهده ساختار دانه ها با میکروسکوپ روبشی وجود نداشت(شکل ب). همچنین مشاهده شد با افزایش نیتروژن(نمونهTN.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.



(ج) (ب) (الف)

شکل ۵: تصاویر FE-SEM نمونه‌های 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 ۱۰درجه 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 ۱۰درجه مشاهده شد.



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

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 ۳۰nmرسید. با ایجاد خاصیت فوتوکاتالیستی در محدوده نورمریی 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 TiO2 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.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-11-16]