

سنتر پوشش فوتوکاتالیستی خودتمیز شونده بر پایه کامپوزیت نانوساختار تیتانیا - سیلیکا - منگنز

شهناز حاجی زاده

گروه شیمی، واحد تاکستان، دانشگاه آزاد اسلامی، تاکستان، ایران

وحیده تاجر گجینه باف*⁺

گروه مهندسی مواد، واحد تاکستان، دانشگاه آزاد اسلامی، تاکستان، ایران

مهديه صادق پور

گروه شیمی، واحد تاکستان، دانشگاه آزاد اسلامی، تاکستان، ایران

چکیده: استفاده از پوشش های خودتمیز شونده در صنعت شیشه، می تواند مشکل تمیز کردن شیشه ها را به میزان چشمگیری برطرف سازد. تیتانیا با داشتن ویژگی فوتوکاتالیستی، یکی از گزینه هایی است که توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است تا بر پایه کامپوزیت های آن بتواند پوشش خودتمیز شونده فوتوکاتالیستی ستر کنند. از این رو در پژوهش حاضر تلاش شد تا با ستر کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا-منگنز، شرایط رسیدن به این مهم بررسی شود. بدین منظور سل پایداری تیتانیا-سیلیکا-منگنز به روش پلیمری تهیه و با استفاده از روش غوطه وری بر سطح شیشه ای سودالایم پوشش داده شد. سپس عملیات گرمایی بر روی شیشه ای پوشش داده شده و پودر به دست آمده از سل خشک شده انجام گرفت. برای بررسی ویژگی های نمونه های سنتزی، از آنالیزهای طیفسنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد. فعالیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت سنتزی نیز بر پایه میزان تخریب متیل اورنژ به عنوان مدل آلاینده در مجاورت آن و در حضور موج فرابنفش بررسی و تغییر غلظت محلول با استفاده از دستگاه طیفسنج فرابنفش - مرئی (UV-Vis) تعیین شد. ویژگی های خودتمیز شوندگی پوشش نیز با اندازه گیری زاویه ی تماس (CA) آب بر سطح آن مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی و دیدن ریزساختار نمونه ی سنتزی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. در این پژوهش با استفاده از روش سل - ژل، پوشش کامپوزیتی تیتانیا - سیلیکا - منگنز با داشتن فاز آنتار با اندازه ی بلورک ۹/۸ نانومتر، زاویه ی ترشوندگی ۴ درجه با نور مرئی و قابلیت تخریب آلاینده ی متیل اورنژ با بازده ۸۳٪، به عنوان یک پوشش فوتوکاتالیستی خودتمیز شونده ی نانوساختار ستر شد.

واژگان کلیدی: سل پلیمری، پوشش فوتوکاتالیست، خودتمیز شونده، تیتانیا - سیلیکا - منگنز، کامپوزیت نانوساختار

KEYWORDS: Polymer tubes, Self-extinguishing photocatalysts, Titania-silica-manganese, Nanostructured composites

مقدمه

در قرن بیست و یکم میلادی نیاز به سطوح خودتمیزشونده در بسیاری از حوزه‌ها از جمله شیشه‌های پنجره، کاشی‌های بیمارستانی، صفحه‌های خورشیدی، منسوجات و غیره به شدت احساس می‌شود. فناوری خودتمیزشوندگی، سبب کاهش هزینه‌های مربوط به نگهداری سطوح می‌شود و مدت زمان لازم برای تمیز کردن تجهیزات را کم می‌کند و سبب افزایش کارایی و دوام آن‌ها می‌شود [۱،۲].

سطح‌های خودتمیزشونده به دو دسته‌ی آبدوست و آب‌گریز طبقه‌بندی می‌شوند. در سطوح آب‌گریز، قطرات آب روی سطح سر می‌خورند و با این مکانیزم سطح را تمیز می‌کنند. اما در پوشش‌های آبدوست، آب در سطح گسترده می‌شود و با این روش می‌تواند آلودگی‌ها را با خود حمل کرده و از بین ببرد [۳]. بدین ترتیب رفتار و عملکرد شیشه‌های آبدوست و آب‌گریز با یکدیگر متفاوت است. به‌طور معمول ویژگی خودتمیزشوندگی شیشه‌های آبدوست بر پایه‌ی قابلیت فوتوکاتالیستی آن‌ها استوار است. فوتوکاتالیست‌ها موادی هستند که در حضور نور (فوتو) از خود ویژگی کاتالیستی نشان می‌دهند. به عبارتی دیگر، اگر این مواد در معرض تابش نور قرار گیرند، می‌توانند سرعت انجام یک واکنش خاص را بدون دخالت در آن افزایش دهند [۱۴-۱۰]. یکی از این مواد فوتوکاتالیست، تیتانیوم دی‌اکسید یا تیتانیاست. هنگامی که تیتانیا در معرض تابش پرتوی فرابنفش قرار می‌گیرد، تغییرهایی در ساختار آن به وجود می‌آید که آن‌را به ماده‌ای بسیار فعال و آبدوست تبدیل می‌کند [۱۷-۱۵]. اگر اندازه‌ی ذره‌های تیتانیا تا حد چند نانومتر کوچک شود، این ماده به قدری فعال می‌شود که می‌تواند به طور کامل با آلودگی‌ها، لکه‌های چربی و مواد آلی (که در دیواره سلولی باکتری‌ها هم وجود دارند) روی شیشه واکنش داده و آن‌ها را به آب و دی‌اکسیدکربن (CO_2) تبدیل کند [۱۸]. این واکنش، چسبندگی ذره‌های آلودگی را به سطح کاهش می‌دهد. از سوی دیگر، روی یک سطح بسیار آبدوست، آب به طور کامل و به صورت یک لایه پخش می‌شود. این لایه‌ی یکنواخت آبی می‌تواند ذره‌ها و آلودگی‌هایی را که به‌طور ضعیف به سطح متصل شده‌اند را جدا کرده و با خود پایین آورد. برتری که سطوح خودتمیزشونده‌ی آبدوست نسبت به سطوح آب‌گریز دارند این است که اگر بر پایه‌ی برخی اکسیدهای فلزی مناسب قرار گیرند، با کمک ویژگی فوتوکاتالیستی، سبب از بین رفتن ساختار شیمیایی آلودگی‌ها می‌شوند. این فرایند فوتوکاتالیست نامیده می‌شود. در شرایط عادی، تیتانیا نوری را که دارای انرژی برابر یا بیش‌تر از گاف انرژی آن است را جذب می‌کند. از این‌رو، این انرژی سبب ایجاد حامل‌های بار

الکترون و حفره می‌شود. تعداد کمی از این حامل‌های بار ایجاد شده به سطح مهاجرت می‌کنند. به‌طوری‌که حفره‌های روی سطح، مولکول‌های آلی را اکسید کرده و الکترون‌ها با اکسیژن جو ترکیب شده و رادیکال‌های سوپراکسید را به وجود می‌آورند. این رادیکال‌ها به مولکول‌های آلی موجود در اطراف خود حمله می‌کنند و به این ترتیب، آلودگی‌ها را در دمای اتاق به آب و دی‌اکسیدکربن تبدیل می‌نمایند. از آنجا که تیتانیا در ناحیه‌ی مرئی فعالیت بسیار کمی دارد و تنها می‌تواند به جذب ۴ درصد نور خورشید است [۱۹]، در سال‌های اخیر تلاش شده است تا با استفاده از افزودنی‌ها، لبه‌ی جذب تیتانیا به سمت نور مرئی حرکت داده شود. این امر سبب خواهد شد تا استفاده از این پوشش‌ها در محیط‌هایی که به نور فرابنفش دست‌یابی ندارند، نیز فراهم شود. پژوهشگران برای ایجاد پوشش تیتانیا بر سطح‌های گوناگون، از روش‌های متنوعی بهره گرفته‌اند. در این پژوهش تلاش می‌شود تا بر پایه‌ی استفاده از روش سل - ژل پلیمری، شرایط ایجاد چنین پوششی فراهم شود. سل - ژل فرایندی است که افزون بر هزینه‌ی فراوری کم، امکان دست‌یابی به ترکیباتی همگن و نانوساختار را نیز فراهم می‌آورد [۲۴-۲۰]. پژوهشگران با استفاده از افزودنی‌های گوناگون همچون طلا و نقره توانسته‌اند فعالیت نوری تیتانیا را افزایش دهند. ولی از آنجا که این فلزها، بسیار گران‌قیمت و نادر هستند، استفاده از آن‌ها تا حدودی با محدودیت همراه است. پژوهش‌هایی نیز در راستای استفاده از فلزهای نیمه‌رسانا مثل کادمیوم و مس به عنوان افزودنی در ترکیب تیتانیا انجام شده است که نشان می‌دهد، با حضور این عنصرها لبه جذب تا محدوده مرئی شیف‌ت می‌یابد. با این حال مسمومیت و اثر مضر کادمیم و سرب بر محیط زیست و انسان‌ها کاربرد عملی آن را محدود ساخته است. در بین فلزها، منگنز از فلزهای در دسترس است که تاکنون گزارشی از مضر بودن آن در محیط‌زیست اعلام نشده است. گزارش‌ها نشان می‌دهد با حضور این عنصر، لبه جذب تا منطقه‌ی مرئی گسترش می‌یابد.

در این پژوهش در راستای دست‌یابی به یک پوشش نانوساختار خودتمیزشونده بر سطح شیشه سودالایم، تأثیر افزودنی منگنز بر کامپوزیت تیتانیا - سیلیکا مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور نخست هر یک از سل‌های تیتانیا و سیلیکا به صورت جداگانه به روش سل - ژل پلیمری فراوری و سپس سل کامپوزیتی تیتانیا - سیلیکا با نسبت مولی ۹۵-۵ درصد آماده‌سازی شد. در ادامه با افزودن منگنز II نترات با نسبت ۰/۰۵ مولی به آن، ویژگی‌های پوشش به‌دست آمده از این سل که به روش غوطه‌وری بر سطح شیشه سودالایم اعمال شده بود، مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت.

بخش تجربی**مواد اولیه و تجهیزات**

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل تیتانیوم ایزوپروکساید، تترااتیل اورتوسیلیکات، ایزوپروپانول، اتانول، هیدروکلریدریک اسید ۳۷٪، نیترات منگنز II، متیل اورانژ هستند که همگی از شرکت مرک آلمان تهیه شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین در این پژوهش از شیشه سودالایم با ضخامت ۵ میلی متر و با ابعاد ۸۰×۲۶ میلی متر مربع به عنوان زیرپایه برای اعمال پوشش بر آن استفاده شد. همچنین برای انجام پژوهش از کوره عملیات گرمایی، فراورده شرکت آذر کوره مدل 15L-1250°C، دستگاه پوشش دهی به روش غوطه‌وری با سرعت ۶cm/min، همزن مغناطیسی مجهز به سیستم گرم کننده با قابلیت تنظیم سرعت و دما مدل ARE Heating Magnetic Stirrer، محفظه‌ی انجام آزمون فوتوکاتالیستی مجهز به منبع تولیدکننده‌ی موج فرابنفش با توان ۲۰ وات و طول موج ۳۶۸ نانومتر، ترازوی دیجیتال مدل RADWAG با دقت اندازه‌گیری ۰/۰۰۰۱ گرم، حمام فراصوت مدل UP400S فراورده شرکت HEILSCHER و دستگاه سانتریفوژ مدل Universal 320R فراورده شرکت Hettich-UK استفاده شد.

در درون جعبه ابزار پرونده (File) می‌توان این ویژگی‌ها را دید و در صورت نیاز تغییر داد.

آماده‌سازی**فراوری سل****الف - تهیه‌ی سل پلیمری تیتانیا**

برای تهیه‌ی سل پلیمری تیتانیا، مخلوطی از آب (۰/۸ مول)، اسیدکلریدریک (۰/۲ مول) و ایزوپروپانول (۳۱ مول) به صورت قطره قطره به مخلوط ایزوپروکساید تیتانیوم (۱ مول) و ایزوپروپانول (۳۱ مول) افزوده شد و مخلوط به شدت هم‌زده شد. عملیات هم‌زدن به مدت ۳ ساعت برای پیرسازی در دمای اتاق ادامه یافت و سل شفاف تیتانیا به دست آمد.

ب - تهیه‌ی سل پلیمری سیلیکا

برای تهیه‌ی سل پلیمری سیلیکا، مخلوطی از آب (۱ مول)، هیدروکلریک اسید (۰/۲ مول) و اتانول (۱۰/۵ مول) به صورت قطره قطره به مخلوط تترااتیل اورتوسیلیکات (۱ مول) و اتانول (۱۰/۵ مول) افزوده شد و مخلوط به شدت هم‌زده شد. عملیات هم‌زدن به مدت ۳ ساعت برای پیرسازی در دمای اتاق ادامه یافت و سل شفاف سیلیکا به دست آمد.

ج - تهیه‌ی سل پلیمری تیتانیا - سیلیکا

برای تهیه‌ی سل پلیمری تیتانیا - سیلیکا، سل سیلیکا با نسبت مولی ۵٪ به سل تیتانیا به صورت قطره قطره در مدت زمان ۴۵ دقیقه و طی هم‌زدن شدید افزوده شد.

د - تهیه‌ی سل پلیمری تیتانیا - سیلیکا - منگنز

برای تهیه‌ی سل پلیمری تیتانیا - سیلیکا - منگنز، نخست نیترات منگنز II با نسبت ۰/۰۵ مول در مخلوط آب (۰/۱ مول) و الکل (۰/۰۸ مول) به‌طور کامل حل شد و سپس محلول به دست آمده، قطره قطره به سل تیتانیا - سیلیکا در مدت زمان ۴۵ دقیقه و طی هم‌زدن شدید افزوده شد.

پوشش دهی سل تیتانیا - سیلیکا - منگنز روی شیشه

به منظور ایجاد پوشش، نخست سطح شیشه‌ها با آب و الکل به‌طور کامل شستشو داده شد. پس از خشک شدن، عملیات پوشش دهی شیشه‌ها در سل تیتانیا - سیلیکا - منگنز به روش غوطه‌وری و با سرعت ۶cm/min انجام گرفت. سپس شیشه‌ها در دمای محیط به‌طور کامل خشک شدند و برای انجام عملیات گرمایی درون کوره قرار گرفتند.

عملیات گرمایی

بر روی شیشه‌های پوشش داده شده و پودر به دست آمده از سل خشک شده تیتانیا - سیلیکا - منگنز، عملیات گرمایی با سرعت گرمایش ۱°C/min و زمان نگهداری به مدت یک ساعت در دمای بیشینه صورت گرفت. به منظور خروج ترکیب‌های آلی از مواد و همچنین تشکیل فاز آناناز، دمای عملیات گرمایی می‌بایست به گونه‌ای انتخاب می‌شد که زمینه‌ی دستیابی به این هدف فراهم شود. بر پایه نتیجه‌های آنالیز گرمایی صورت گرفته بر کامپوزیت تیتانیا - سیلیکای سنتر شده همانند روش تاجر و همکاران [۱]، در این پژوهش دمای ۵۵۰ درجه‌ی سلسیوس به عنوان دمای بهینه برای عملیات گرمایی انتخاب شد.

روش‌های آنالیز و اندازه‌گیری**طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)**

در راستای تعیین ارتعاشات پیوندی و تشخیص نوع آن‌ها در نمونه سنتزی از دستگاه طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR) با مدل SHIMADZU 4300 استفاده شد.

پراش پرتو ایکس (XRD)

به منظور شناسایی و تعیین فازهای بلوری و همچنین تقریب اندازه‌ی نسبی بلورها، از آنالیز پراش پرتو ایکس توسط دستگاه XRD مدل EQuniox 3000 محصول شرکت Inel فرانسه با اختلاف پتانسیل

خارج شد و پس از سانتریفیوژ شدن، توسط دستگاه طیفسنج فرا بنفش - مرئی مورد بررسی قرار گرفت.

اندازه گیری زاویه‌ی تماس (CA)

برای تعیین میزان آب دوستی پوشش، از سیستم اندازه گیری زاویه‌ی تماس استفاده شد. اندازه گیری توسط دستگاه تعیین زاویه‌ی تماس فراورده شرکت Dataphysics مدل OCA 15 plus مجهز به دوربین CCD با قابلیت عکس برداری از قطره و دارای نرم افزار سنجش زاویه‌ی تماس قطره‌ی آب (با حجم ۴ میکرولیتر) انجام گرفت.

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

برای بررسی ریزساختار پوشش سنتزی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA3TESCAN-XMU استفاده شد. با تولید یک باریکه‌ی الکترونی و تاباندن آن به سطح نمونه و روبش کردن پرتوهای بازگشتی، امکان دیدن و بررسی ریزساختار پوشش و نمونه‌ی کامپوزیتی فراهم شد.

نتیجه‌ها و بحث

آنالیز طیفسنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

به منظور آگاهی از نوع اتصالات ایجاد شده در پوشش سنتزی، آنالیز FTIR بر روی نمونه انجام گرفت. نتیجه‌ی به دست آمده از این آنالیز در شکل ۱ داده شده است.

ارتعاش کششی و خمشی گروه‌های هیدروکسیل در بازه‌ی $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ و $1617-1635\text{ cm}^{-1}$ ایجاد می‌شود [۲۸]. همچنین پیک در 1203 cm^{-1} به ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si نسبت داده می‌شود.

باند جذبی نمونه در حدود $846-878\text{ cm}^{-1}$ به ترتیب متعلق به پیوندهای Ti-O-Mn و Ti-O-Ti است. همچنین پیک‌های موجود در محدوده‌ی 1200 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} به باند Si-O-Si و Ti-O-Si نسبت داده می‌شود که خود نشان دهنده‌ی تشکیل کامپوزیت تیتانیا - سیلیکا می‌باشد. از طرف دیگر، پیک موجود در بازه‌ی 462 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش Mn-O-Mn است و تأکیدی بر اکسیدی بودن نمونه است. با شناسایی مد ارتعاشی Mn-O-Mn و باند جذبی Ti-O-Mn در نتیجه‌های FT-IR نمونه‌ی سنتزی، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که با دوپ کردن منگنز در پوشش تیتانیا - سیلیکا، زمینه لازم برای سنتز پوشش کامپوزیتی تیتانیا - سیلیکا - منگنز فراهم شده است.

۴۰ کیلو ولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر در محدوده‌ی ۱۲۰-۵ درجه با استفاده از نرم‌افزار آنالیزی Match استفاده شد و نتیجه‌های به دست آمده از این آنالیز توسط نرم‌افزار X'PertHighScore Plus تحلیل شد.

طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)

به منظور اطمینان از تشکیل پوشش مورد نظر تیتانیا - سیلیکا - منگنز بر سطح شیشه سودالایم، از روش طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس استفاده شد. در این آنالیز بر اساس تعداد و انرژی پرتوهای ایکس تابیده شده از سطح، عملیات شناسایی ترکیب شیمیایی انجام گرفت. در این راستا از آشکارساز طیفسنجی پراش پرتو ایکس با قدرت تفکیک ۱۲۶ الکترون ولت و حد تفکیک بیش از ۵۰۰۰ ppm برای شناسایی عنصرهای موجود در پوشش سنتزی استفاده شد.

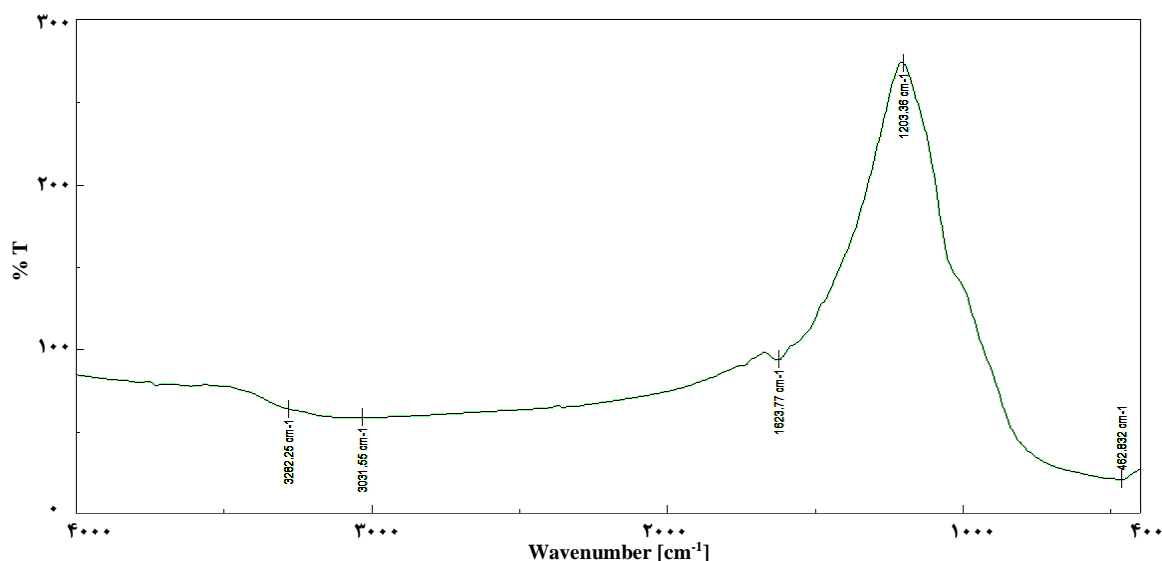
طیفسنجی ماورابنفش - مرئی (UV-Vis)

برای تعیین ویژگی فوتوکاتالیستی پوشش سنتزی و توانایی آن در حذف آلاینده متیل‌اورنژ، از دستگاه طیفسنجی فرابنفش - مرئی (اسپکتروفوتومتر UV-Vis) محصول شرکت Ray Leigh مدل UV2601 استفاده گردید. ویژگی فوتوکاتالیستی نمونه‌ی سنتزی نیز بر اساس میزان تخریب محلول حاوی آلاینده متیل‌اورنژ ب غلظت 2 mg/L در حضور لامپ فرابنفش با تعیین تغییر غلظت محلول آلاینده پیش و پس از تابش برای مدت مشخص توسط دستگاه طیفسنجی فرابنفش - مرئی اندازه‌گیری شد. به منظور محاسبه‌ی درصد تخریب آلاینده توسط نمونه‌ی سنتزی، نخست منحنی کالیبراسیون برای تعیین شدت جذب برحسب غلظت محلول متیل‌اورنژ تهیه و سپس میزان غلظت متیل‌اورنژ در محلول مورد آزمایش توسط اندازه‌گیری مقدار جذب در طول موج بیشینه در زمان‌های گوناگون تابش نور تعیین شد. سرانجام بازده تخریب یا بازده فوتوکاتالیستی، با استفاده از معادله‌ی (۱) تعیین شد:

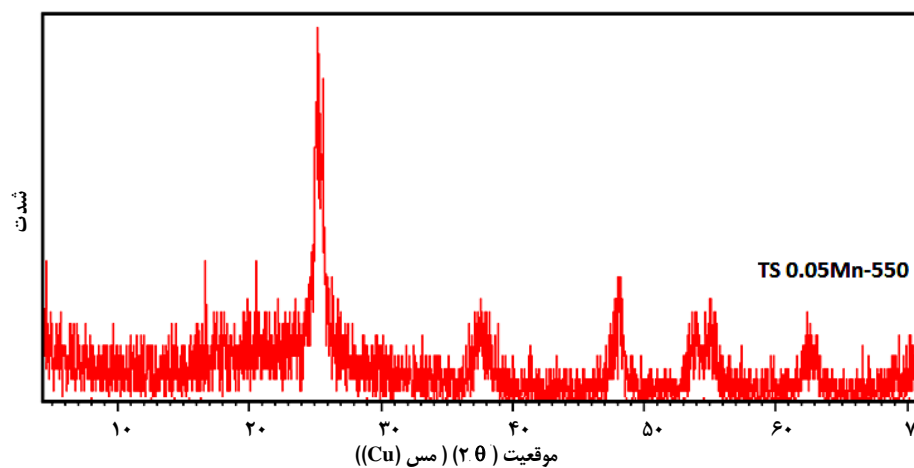
$$R(\%) = [(C_0 - C) / C_0] \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه C_0 و C به ترتیب مقادیرهای غلظت اولیه و غلظت باقی‌مانده متیل‌اورنژ در محلول بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و R بازده فوتوکاتالیستی است.

برای بررسی رفتار فوتوکاتالیستی نیز، نخست محلول متیل‌اورنژ به عنوان مدل آلاینده با غلظت مشخص تهیه شد. سپس پودر به دست آمده از نمونه‌ی سنتزی فرآوری شده با غلظت 6 g/L درون بالن دارای محلول آلاینده ریخته شد. در ادامه بالن درون محفظه‌ی فوتوکاتالیستی مجهز به لامپ فرابنفش برای مدت زمان مشخص قرار گرفت. سپس محلول حاوی نمونه از محفظه



شکل ۱- آنالیز طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه نمونه سنتزی تیتانیا - سیلیکا - منگنز



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس کامپوزیت سنتزی

و نشان می‌دهد که فاز روتایل فرصت تشکیل پیدا نکرده است. همچنین با توجه به دیده نشدن پیک مستقل دارای ترکیب‌های منگنز در ساختار، به نظر می‌رسد مقدارهای بسیار کم منگنز نتوانسته فاز بلوری مجزایی بر پایه این عنصر در ساختار ایجاد کند و می‌توان انتظار داشت منگنز به صورت جانشین در ساختار کامپوزیت قرار گرفته است.

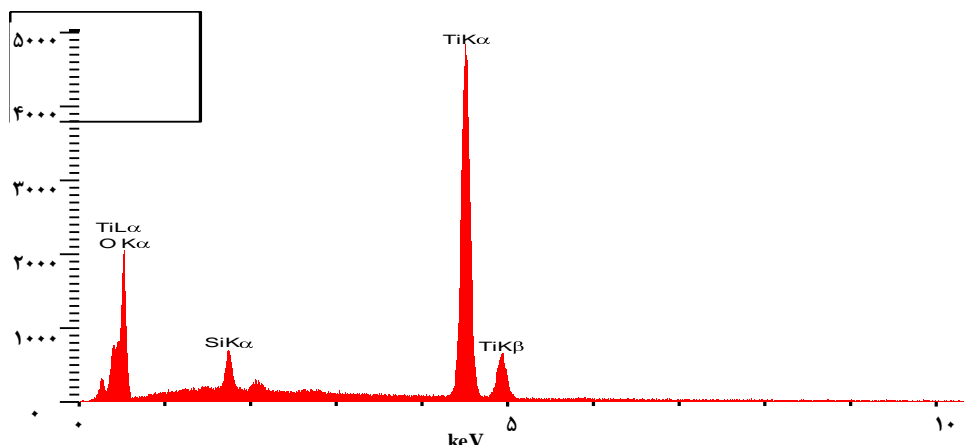
همچنین با توجه به پهن بودن پیک مشخصه پرتوی ایکس می‌توان دریافت که حضور سیلیکا و منگنز در ساختار با تشکیل اتصال‌های Ti-O-Mn و Ti-O-Si (بر اساس نتیجه‌های FT-IR) بر سطح تیتانیا به عنوان مانعی در برابر رشد ذره‌های تیتانیا عمل کرده و زمینه‌ی دستیابی به ساختار کامپوزیتی با اندازه‌ی بلورک‌های کوچک را فراهم خواهد کرد.

آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

برای بهره‌گیری از ویژگی‌های فوتوکاتالیستی تیتانیا لازم است که فاز آناتاز در ساختار آن تشکیل شود و در شرایط دمایی مورد نظر تثبیت شود. از این‌رو، به منظور اطمینان از تشکیل فاز آناتاز و اطمینان از استحاله نیافتن آن به فاز روتایل، آنالیز XRD بر روی کامپوزیت سنتزی انجام گرفت که نتیجه‌ی به‌دست آمده از آن در شکل ۲ ارایه شده است. پیک‌های اصلی فاز آناتاز مربوط به صفحه‌های (۱۰۱)، (۲۰۰) و (۱۰۵) در زوایای 2θ ۲۵/۲، ۴۸/۳ و ۵۳/۸ ظاهر می‌شوند. در حالی که پیک‌های اصلی فاز روتایل مربوط به صفحه‌های (۱۱۰)، (۱۰۱) و (۲۱۱) در زوایای 2θ ۲۷/۵، ۳۶/۰۴ و ۵۴/۲ تشکیل می‌شود. بر این اساس و با توجه به شکل ۲، الگوی پراش پرتو ایکس بدست آمده از نمونه، تشکیل فاز آناتاز را اثبات می‌کند

جدول ۱- نتیجه های مربوط به آنالیز EDS پوشش سنتزی

Elt	Cat#	HConf	LConf	Class	Pk/Bg	Ox%	ZAF	A%	W%	Kr	K	Error	Int	Line
O	Ka	۲۷۷/۵	۷۱/۳۴۴۲	۰/۱۸۶۷	۰/۰۹۶۹	۵۱/۷۹	۷۵/۸۳	۰/۱۸۷۱	۰/۰۰	۵۳/۵۸	A	۵۰/۸۷	۵۲/۷۲	۰/۰۰
Si	Ka		۳/۴۶۵۱	۰/۰۲۵۷	۰/۰۱۳۳	۱/۷۲	۲۲/۷۳	۰/۷۷۲۶	۰/۰۰	۴/۹۳	A	۱/۶۷	۱/۷۸	۰/۰۰
Ti	Ka	۱۳۰۸/۳	۱/۰۱۱۰	۰/۷۸۷۶	۰/۴۰۸۹	۴۶/۷۸	۱۰۰/۰۰	۰/۸۷۹۶	۰/۰۰	۶۵/۰۷	A	۴۶/۱۰	۴۶/۸۶	۰/۰۰
				۱/۰۰۰۰	۰/۵۱۹۲	۱۰۰/۰۰			۰/۰۰					۰/۰۰



شکل ۳- آنالیز EDS مربوط به پوشش سنتزی

جدول ۲- بازده میزان تخریب متیل‌اورنژ در طول موج ۴۹۵ نانومتر تحت تأثیر موج فرابنفش

بازده تخریب	شرایط آزمون
٪ ۱۶	بدون کاتالیست TS 0.05 Mn
٪ ۸۳	در حضور کاتالیست TS 0.05 Mn

میزان جذب در طول موج ۴۹۵ بررسی شد و بازده تخریب متیل‌اورنژ با استفاده از معادله‌ی (۱) تعیین گردید. نتیجه‌های به‌دست آمده از این آزمون در جدول ۲ و مقایسه آن‌ها در نمودار شکل ۵ ارایه شده است.

آنالیز طیف‌سنجی ماورابنفش-مرئی (UV-Vis)

به منظور تعیین قابلیت فوتوکاتالیستی پوشش کامپوزیتی تیتانیا-سیلیکا-منگنز، میزان تخریب متیل‌اورنژ توسط کامپوزیت تحت تأثیر موج فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. نمودار طیف جذبی مربوط به این آزمایش در شکل ۴ نشان داده شده است.

سیلیکا دارای ویژگی‌های فوتوکاتالیستی نیست. از این‌رو، حضور این ماده در ترکیب پوشش کامپوزیتی پایه تیتانیا، سبب کاهش درصد ماده‌ی فوتوکاتالیست می‌شود. همین امر منجر به کاهش بازده فوتوکاتالیستی در یک جرم معین از کامپوزیت می‌شود. ولی بر اساس نتیجه‌های آنالیز FTIR، حضور مقدار کم سیلیکا در ترکیب کامپوزیت پایه تیتانیا، سبب تشکیل اتصالات Ti-O-Si بر سطح

با استفاده از نتیجه‌های آنالیز فازی و بر اساس معادله‌ی شرر (۲)، ساختار و اندازه‌ی بلورک تیتانیای در کامپوزیت سنتزی قابل تعیین است.

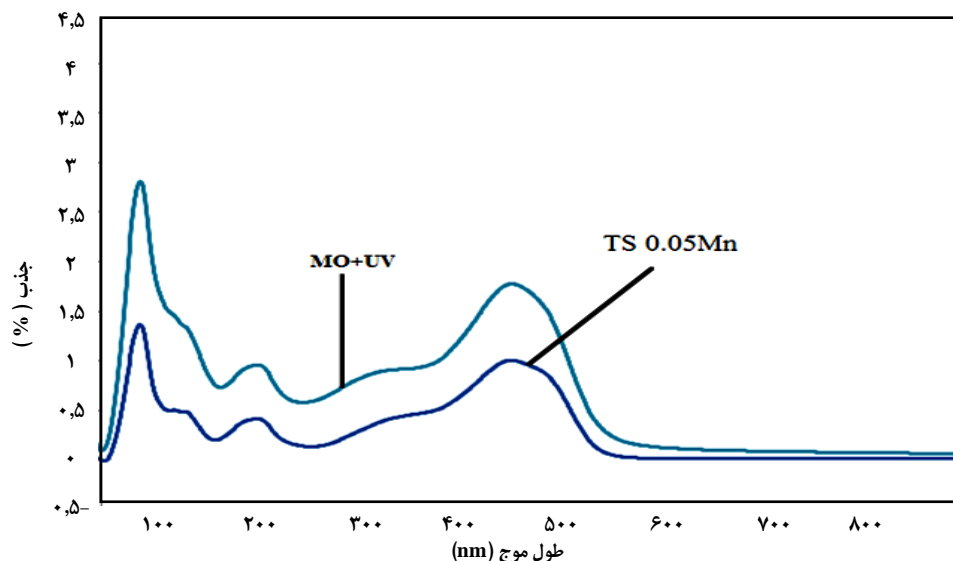
$$D = 0.89\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

در این رابطه‌ی D اندازه‌ی متوسط بلورک، λ طول موج $CuK\alpha$ و برابر 0.154405 نانومتر، β عرض پیک در نصف شدت بیشینه و θ زاویه‌ی پیک است [۳۱-۳۰]. با استفاده از این رابطه، اندازه‌ی بلورک فاز آاناتاز در کامپوزیت سنتزی ۹/۸ نانومتر تعیین شد.

طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)

برای اطمینان از تشکیل پوشش کامپوزیتی پایه تیتانیا بر سطح شیشه سودالایم، انجام آنالیز EDS در برنامه کاری قرار گرفت که نتیجه‌های به‌دست آمده از آن در شکل ۳ و آنالیز ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ ارایه شده است.

نتیجه‌های این آنالیز، وجود سه عنصر تیتانیوم، سیلیسیوم و اکسیژن را به عنوان عناصر اصلی در پوشش سنتزی شناسایی می‌کند که البته تیتانیوم درصد بیشتری را به خود اختصاص داده است. به عبارتی حضور دو عنصر تیتانیوم و سیلیسیوم در کنار اکسیژن، مؤید تشکیل پوشش اکسیدی تیتانیوم و سیلیسیوم و یا به عبارتی تشکیل همان کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا بر سطح شیشه است.

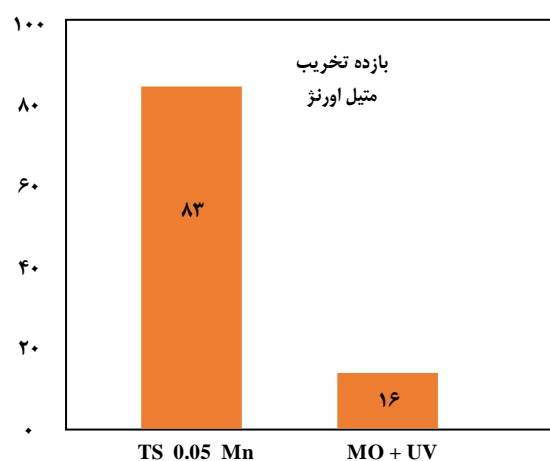


شکل ۴- نمودار طیف جذبی محلول متیل اورنژ تحت تاثیر موج فرابنفش و کامپوزیت سنتزی

با اکسید فلزی منگنز، سبب ایجاد شکاف باریک در باند ممنوعه‌ی d می‌شود و رادیکال‌های آزاد شده‌ی اکسیژن، سبب افزایش ویژگی‌های اکسیداسیونی در بازه‌ی ۳۵۰-۵۵۰ نانومتر می‌شوند. در نتیجه، زمینه‌ی ایجاد تغییرات رنگی در محلول آلاینده‌ی متیل اورنژ در حضور کاتالیست تیتانیا - سیلیکا - منگنز فراهم می‌گردد [۲۵]. از سوی دیگر، با توجه به کوچک بودن شعاع اتمی منگنز (۰/۱۲۷ نانومتر) در مقایسه با تیتانیوم (۰/۱۴۷ نانومتر) به نظر می‌رسد که احتمال جانشینی این عنصر در موقعیت تیتانیوم در ساختار پوشش کامپوزیتی وجود داشته و همین امر می‌تواند با تغییر لبه‌ی جذب و افزایش میزان جذب نور، منجر به دست‌یابی به یک کامپوزیت با ویژگی‌های فوتوکاتالیستی درخشان شود [۲۶].

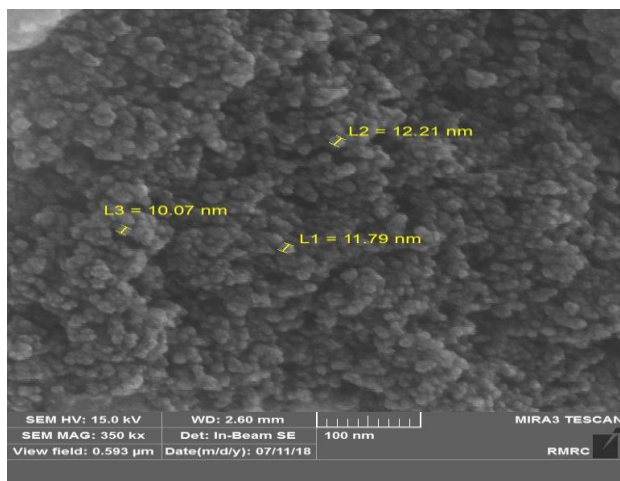
آنالیز زاویه‌ی تماس (CA)

با انجام این آنالیز، زاویه‌ی تماس آب بر سطح پوشش سنتزی تیتانیا - سیلیکا - منگنز حدود ۴ درجه به‌دست آمده است که تصویر آن در شکل ۶ قابل دیدن است. زاویه‌ی تماس، مقیاسی از میزان ترشوندگی سطح توسط مایع را نشان می‌دهد. در شرایط ترشدن کامل، لازم است پخش شدن مایع روی سطح جامد، با زاویه‌ی تماس کم و نزدیک به صفر درجه صورت گیرد. اگر زاویه‌ی تماس بین صفر تا ۹۰ درجه باشد، سطح جامد قابلیت ترشدن توسط مایع را داراست و زمانی که این زاویه بیش از ۹۰ درجه باشد، قابلیت ترشوندگی سطح توسط مایع بسیار کم است [۲۷]. گزارش برخی محققان نشان می‌دهد که زاویه‌ی تماس آب با سطح شیشه سودالایم بدون پوشش، در حدود ۵۶ درجه است [۲۶].



شکل ۵- بازده تخریب متیل اورنژ تحت تاثیر موج فرابنفش با و بدون حضور کاتالیست کامپوزیتی

ذره‌های تیتانیا شده که همین امر می‌تواند با جلوگیری از رشد دانه طی عملیات گرمایی، شرایط را برای دست‌یابی به کامپوزیتی با اندازه‌ی دانه‌ی بسیار ریز در بازه‌ی نانومتر فراهم کند. نتیجه‌های XRD این پژوهش نیز تأیید کننده‌ی این مطلب است. از سوی دیگر، کاتالیست سنتزی در حضور منگنز نیز ویژگی فوتوکاتالیستی قابل قبولی را از خود نشان می‌دهد. منگنز دارای الکترون‌گاتیویته متوسط است و به دلیل قرار داشتن در گروه فلزهای واسطه، انتقال‌های الکترونی را در لایه ممنوعه d بهبود می‌دهد. هنگامی که منگنز به ترکیب تیتانیا - سیلیکا افزوده می‌شود، با ایجاد پیوند Ti-O-Mn (مطابق نتیجه‌های FTIR)، کامپوزیت تیتانیا - سیلیکا - منگنز تشکیل می‌شود. اتصال کامپوزیت تیتانیا - سیلیکا



شکل ۷- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی از کامپوزیت سنتزی تیتانیا - سیلیکا - منگنز

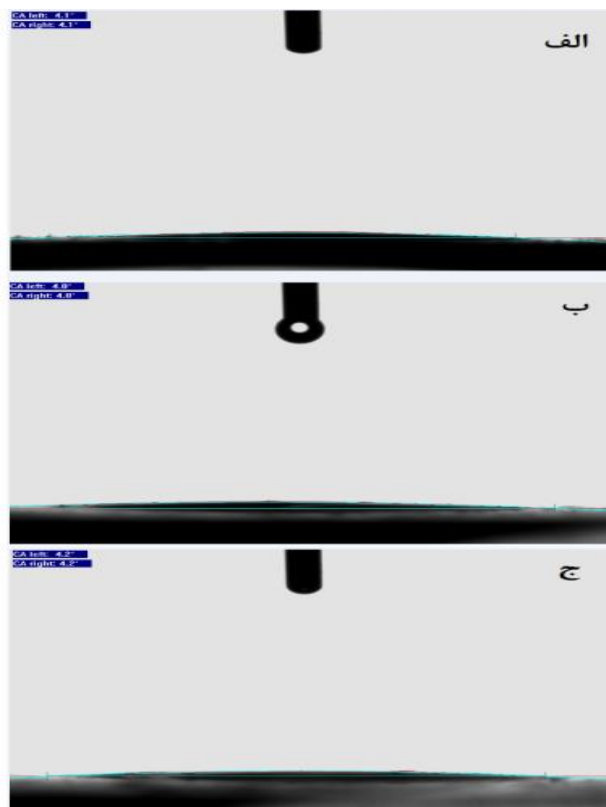
به‌علت قرارگیری یون‌های منگنز در شبکه‌ی تیتانیا و ایجاد پیوندهای جدید، سبب کاهش پهنای نوار ممنوعه در تیتانیا می‌شوند. بدین ترتیب الکترون‌ها در شبکه‌ی این بلور می‌توانند با جذب نور در ناحیه‌ی مرئی به باند هدایت منتقل شده و رفتار آب‌دوستی تحت نور مرئی از خود ارائه دهند.

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

تصویرهای به‌دست آمده از میکروسکوپ الکترونی مطابق شکل ۷، اندازه‌ی ذره‌های کامپوزیت تیتانیا - سیلیکا - منگنز را در بازه‌ی ۱۰ الی ۱۲ نانومتر نشان می‌دهد. نتیجه‌های این آنالیز نشان می‌دهد که روش سل - ژل مورد استفاده در این پژوهش، امکان سنتز کامپوزیت تیتانیا - سیلیکا - منگنز نانو ساختار با قابلیت فوتوکاتالیستی را فراهم کرده است.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر پوشش کامپوزیتی تیتانیا - سیلیکا - منگنز با استفاده از روش سل ژل سنتز شد. نخست سل پایدار تیتانیا - سیلیکا - منگنز به روش پلیمری تهیه و با استفاده از روش غوطه‌وری بر سطح شیشه‌ی سودالایم پوشش داده شد. سپس عملیات گرمایی بر شیشه‌ی پوشش داده شده در دمای ۵۵۰ درجه‌ی سلسیوس صورت گرفت. برای بررسی ویژگی‌های، از آنالیزهای طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد. فعالیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت سنتزی نیز بر پایه میزان



شکل ۶- اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس آب بر سطح پوشش کامپوزیتی تیتانیا - سیلیکا - منگنز از سه نقطه‌ی گوناگون پوشش

در حالی که بر اساس نتیجه‌های به‌دست آمده در این پژوهش (شکل ۶) با اعمال پوشش سنتزی بر سطح شیشه سودالایم، این زاویه حدود ۴ درجه به‌دست آمده است. این بدان معناست که پوشش ایجاد شده می‌تواند با کاهش کشش سطحی، امکان ترشدن سطح توسط آب را به میزان چشمگیری افزایش دهد. از آنجا که هدف اصلی این پژوهش ایجاد یک پوشش خودتمیزشونده‌ی آب‌دوست بر سطح شیشه در ناحیه‌ی مرئی است، نتیجه‌ی بدست آمده نشان‌دهنده‌ی دستیابی به هدف پروژه است. شکل ۶ نشان می‌دهد وقتی یک قطره آب بر سطح شیشه ریخته می‌شود، به‌طور کامل پخش شده و زاویه ترشوندگی بسیار کمی را ایجاد می‌کند. همان‌گونه که اشاره شد، به‌طور معمول ویژگی‌های آب‌دوستی تیتانیا در حضور نور فرا بنفش دیده می‌شود. با این حال پوشش تیتانیا - سیلیکا - منگنز فرآوری شده در این پژوهش، حتی تحت نور مرئی که انرژی آن به مراتب کم‌تر از موج فرابنفش است، ویژگی‌های آب‌دوستی از خود نشان داده است. در واقع حضور عنصر فلزی منگنز در ساختار کامپوزیت تیتانیا - سیلیکا، ویژگی‌های آب‌دوستی قابل قبولی تحت نور مرئی ایجاد کرده است. به نظر می‌رسد، زمانی که پلی‌بلورهای تیتانیا با منگنز دوپ می‌شوند،

کامپوزیتی تیتانیا - سیلیکا - منگنز، با داشتن فاز آناتاز با اندازه‌ی بلورک ۹/۸ نانومتر، پهنای نوار ممنوعه $2/35$ eV، زاویه‌ی ترشوندگی ۴ درجه تحت نور مرئی و قابلیت تخریب آلاینده متیل‌اورنژ با بازده ۸۳٪، به عنوان یک پوشش فوتوکاتالیستی خودتمیزشونده نانو ساختار قابل استفاده است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۷/۲۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۰۸

تخریب متیل‌اورنژ به عنوان مدل آلاینده در مجاورت آن و در حضور موج فرابنفش بررسی و تغییرهای غلظت محلول با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی (UV-vis) تعیین شد. ویژگی‌های خودتمیزشوندگی نیز از طریق اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس (CA) آب بر سطح پوشش تعیین شد. به منظور بررسی و مشاهده‌ی ریزساختار نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده گردید. نتیجه‌ها نشان داد که پوشش

مراجع

- [۱] وحیده تاجرکجینه‌باف، حسین سرپولکی، تورج محمدی، بررسی تأثیر سیلیکا بر ویژگی‌های و ریزساختار ممبران‌های تیتانیایی نانو ساختار (پایان نامه مقطع دکتری مهندسی مواد - سرامیک)، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی (۱۳۹۲)
- [2] Zhang X, Fujishima A., Jin M., Emeline A.V., Murakami T., [Double-Layered TiO₂-SiO₂ Nanostructured Films with Self-Cleaning and Anti Reflective Property](#). *J. Phys. Chem. B*, **110**, 25142-25148 (2006).
- [۳] مصیبی، ابوالقاسم؛ مواد خودتمیزشونده، ماهنامه فناوری نانو، سال هشتم، ۱۳۹۹: ۲۸-۲۰ (اردیبهشت ۱۳۸۸).
- [4] Diamanti M.V., Del Curto B., Ormellese M., Pedferri M.P., [Photocatalytic and self-Cleaning Activity of Colored Mortars Containing TiO₂](#), *Constr. Build. Mater.*, **46**: 167-174 (2013).
- [5] Guillard C., Herrmann J.M., Puzenat E., Peruchon L., [Photocatalytic Efficiencies of Self-Cleaning Glasses. Influence of Physical Factors](#). *Photochem. Photobiol. Sci.*, **8**: 1040-1046 (2009).
- [6] Falcaro P., Zaccariello G., Stoyanova V., Benedetti A., Costacurta S., [Temperature Matters: An Infrared Spectroscopic Investigation on the Photocatalytic Efficiency of Titania Coating](#). *Sci. Adv. Mater.*, **6**: 1330-1337 (2014).
- [7] Aguiã C., Angelo J., Madeira L.M., Mendes A., [Influence of Photocatalytic Paint Components on the Photoactivity of P25 Towards NO Abatement](#), *Catal. Today*, **151**: 77-83 (2010).
- [8] Chen X., Selloni A., [Introduction: Titanium Dioxide \(TiO₂\) Nanomaterials](#), *Chem. Rev.*, **114**: 9281-9282 (2014).
- [9] Yoon H., Kim H., Latthe S. S., Kim M. W., Aideyab S., Yoon S. S., [A Highly Transparent Self-Cleaning Super Hydrophobic Surface by Organo Silane-Coated Alumina Particles Deposited Via Electro Spraying](#), *J. Mater. Chem., A*, **3**: 11404-11410 (2015).
- [10] Ochiai T., Fujishima A., [Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Photocatalyst and Its Applications for Environmental Purification](#), *J. Photochem. Photobiol. C*, **13**: 247-262 (2012)
- [11] Bhushan B., Jung Y.C., [Natural Biomimetic Artificial Surfaces for Superhydrophobicity, Self-Cleaning, Low Adhesion, and Drag Reduction](#), *Prog. Mater. Sci.*, **56**: 1-108 (2011).
- [12] Liang F., Kelly T.L., Luo L., Li H., Sailor M. J., Li Y.Y., [Self-Cleaning Organic Vapor Sensor Based on a Nanoporous TiO₂ Interferometer](#), *Appl. Mater. Interfaces*, **4**: 4177-4183 (2012).

- [13] Nakata K., Sakai M., Ochiai T., Murakami T., Takagi K., Fujishima A., [Antireflection and Self-Cleaning Properties of a Moth-Eye-Like Surface Coated with TiO₂ Particles](#), *Langmuir*, **27**: 3275–3278 (2011).
- [14] Tricoli A., Righettoni M., Pratsinis S. E., [Anti Fogging nano Fibrous SiO₂ and Nanostructured SiO₂-TiO₂ Films Made by Rapid Flame Deposition and in Situ annealing](#), *Langmuir*, **25**: 12578–12584 (2009).
- [15] Radeti C.M., [Functionalization of Textile Materials with TiO₂ Nanoparticles](#), *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews*, **16**: 62-76 (2013).
- [16] Lai Y., Tang Y., Gong J., Gong D., Chi L., Lin C., Chen Z., [Transparent Super Hydrophobic/Super Hydrophilic TiO₂-Based Coatings for Self-Cleaning and Anti-Fogging](#), *J. Mater. Chem.*, **22**: 7420–7426 (2012).
- [17] Li Q., Sun D., Kim H., [Fabrication of Porous TiO₂ Nano Fiber and Its Photocatalytic Activity](#), *Mater. Res. Bull.*, **46**: 2094–2099 (2011).
- [18] Momeni M. M., Hosseini M. G., [Different TiO₂ Nanotubes for Back Illuminated Dye Sensitized Solar Cell: Fabrication, Characterization and Electrochemical Impedance Properties of DSSCs](#), *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **25**: 5027–5034 (2014).
- [19] Qi K., Wang X., Xin J.H., [Photocatalytic Self-Cleaning Textiles Based on Nanocrystalline Titanium Dioxide](#), *Text. Res. J.*, **81**: 101-110 (2011).
- [20] Raquel P., Garikoitz B., Arrate M., Josu G., Ana A., [Development of Multifunctional Sol–Gel Coatings: Anti-Reflection Coatings with Enhanced Self-Cleaning Capacity](#). *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**: 1081–1088 (2010).
- [21] Costacurta S., DalMaso G., Gallo R., Guglielmi M., Brusatin G., Falcaro P., [Influence of Temperature the Photocatalytic Activity of Sol-Gel TiO₂ Films](#). *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**: 1294-1298 (2010).
- [22] Maury Ramirez A., Nikkanen J. P., Honkanen M., Demeestere K., Levänen E., DeBelie N., [TiO₂ Coatings Synthesized by Liquid Flame Spray and Low Temperature Sol-Gel Technologies on Autoclaved aerated Concrete for Air-Purifying Purposes](#), *Mater. Charact.*, **87**: 74–85 (2014).
- [۲۳] مقدم، سمیرا؛ ظرافت، محمد مهدی؛ صباغی، صمد؛ تجزیه فتوکاتالیستی فنول با استفاده از نانوکامپوزیت C-TiO₂، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۷(۱): ۴۱ تا ۵۰ (۱۳۹۷).
- [24] Mozia S., Morawski A. W., Toyoda M., Inagaki M., [Application of Anatase-Phase TiO₂ for Decomposition of Azo Dye in a Photocatalytic Membrane Reactor](#). *Desalination*, **241**: 97-105 (2009).
- [25] Zhijie Li., Hou B., Xu Y., Wu D., Sun Y., Hu W., Deng F., [Comparative Study of Sol–Gel-Hydrothermal and Sol–Gel Synthesis of Titania–Silica Composite Nanoparticles](#). *J. Solid. State. Chem.*, **178**: 1395–1405 (2005).

- [26] Feng C., Huang X., Wang Y., Sun M., Li D., [Visible Light Photocatalytic Behavior of Manganese Carbonate/Titanium Dioxide Nanocomposites Based on Photo Induced Interfacial Charge Transfer](#), *Mater. Lett.*, **155**: 23–26 (2015).
- [27] Ullah R., Dutta J., [Photocatalytic Degradation of Organic Dyes with Manganese-Doped ZnO Nanoparticles](#), *J. Hazard. Mater.*, **156**:194–200 (2008).
- [28] Falcaro P., Zaccariello G., Stoyanova V., Benedetti A., Costacurta S., [Temperature Matters: An Infrared Spectroscopic Investigation on the Photocatalytic Efficiency of Titania Coating](#), *Sci. Adv. Mater.*, **6**: 1330-1337 (2014).
- [29] Jensen H., Soloviev A., Li Z., Sogaard E. G., [XPS and FTIR Investigation of the Surface Properties of Different Prepared Titanianano-Powders](#), *Appl. Surf. Sci.*, **246**: 239–249 (2005).
- [30] Sreethawong T., Suzuki Y., Yoshikawa S., [Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution of Nano Crystalline Mesoporous Titania Prepared by Surfactant-Assisted Templating Sol–Gel Process](#), *J. Solid State Chem.*, **178**: 329–338 (2005).
- [31] Li Z., Hou B., Xu Y., Wu D., Sun Y., Hu W., Deng F., [Comparative Study of Sol–Gel-Hydrothermal and Sol–Gel Synthesis of Titania–Silica Composite Nanoparticles](#), *J. Solid State Chem.*, **178**: 1395–1405 (2005).