

Study of self-cleaning properties of building ceramics coated by TiO₂ nanostructures under visible and UV illumination

S. Z. Hashemi¹
A. Mortezaali²
A. Shafiekhani³

Received: 2013.7.4
Accepted: 2014.1.28

Abstract

In this the research nanostructured titanium dioxide thin films with different thicknesses have been deposited on ceramic and tiles by spray pyrolysis method. The growth mechanism, thickness and morphology of Nanostructures and also their crystal structure have been investigated by SEM images and by X-Ray diffraction pattern. Self-cleaning properties of nanostructured TiO₂ have been examined through three experiments: 1) Decomposition and self-cleaning quality of cooking liquid oil's smoke coated on TiO₂ layer under visible light illumination. 2) Study of molecules decomposition process of thin layer from Methylene Blue with a concentration of 10mg/lit under sun light illumination by light reflection from surface at different wavelengths and times. 3) Hydrophilic properties of TiO₂ thin film are measured by angle variation of the water drop contact under UV light illumination in different times. The results showed that smoky layer with contamination materials on ceramic surface coated by TiO₂ nanostructure can be cleaned under moonlight illumination and ordinary conditions.

Keywords: Spray pyrolysis, Self-cleaning, TiO₂, Methylene Blue.

¹ M. Sc. Student of Physics, Alzahra University, zahrahashemi677@yahoo.com

² Professor of Physics, Alzahra University

³ Associate Professor of Physics, Alzahra University

بررسی خواص خود تمیز شوندگی سرامیک‌های ساختمانی لایه نشانی شده با نانو ساختار دی اکسید تیتانیوم تحت تابش نور مرئی و فرابنفش

سیده زهرا هاشمی^۱

عبدالله مرتضی علی^۲

عزیزاله شفیعی خانی^۳

تاریخ دریافت: ۹۲/۴/۱۳

تاریخ تصویب: ۹۲/۱۱/۹

چکیده

در این پژوهش لایه‌های نازک نانو ساختار دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) در ضخامت‌های مختلف بر روی کاشی‌های سرویس بهداشتی به روش اسپری پیرولیز لایه نشانی شده است. سازوکار رشد، ضخامت و مورفولوژی نانو ذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی و ساختار بلوری آن‌ها با الگوی پراش پرتو X مورد بررسی و

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک، دانشگاه الزهرا، zahrahashemi677@yahoo.com

^۲ استاد فیزیک، دانشگاه الزهرا

^۳ دانشیار فیزیک، دانشگاه الزهرا

تحلیل قرار گرفته است. خاصیت خود تمیز شونده‌ی نانو ساختار TiO_2 با سه دسته آزمایش مطالعه شده است. (۱) چگونگی تجزیه در نتیجه خود تمیز شدن دود روغن مایع آغشته شده به لایه دی اکسید تیتانیوم تحت تابش نور مرئی (۲) بررسی روند تجزیه مولکول‌های لایه نازک از محلول متیلن آبی با غلظت 10 mg/lit که به نانو ساختار TiO_2 آغشته شده، تحت تابش نور خورشید با مطالعه بازتاب نور از سطح بر حسب طول موج و مدت زمان تابش نور (۳) خاصیت آب دوستی لایه نازک TiO_2 ، با مطالعه تغییرات زاویه تماس قطره آب تحت تابش نور فرابنفش در زمان‌های مختلف اندازه گیری شده است. نتایج نشان می دهند که لایه دود یا مواد الاینده قرار گرفته بر روی سطوح کاشی‌های بهداشتی لایه نشانی شده با نانو ساختار TiO_2 ، می تواند تحت تابش نور مهتابی و در شرایط معمولی کارکرد، تمیز شوند.

واژه‌های کلیدی: اسپری پیرولیز، خود تمیز شونده‌ی TiO_2 ،

متیلن آبی.

۱. مقدمه

اکسید فلزی دی اکسید تیتانیوم یک نیمه هادی ذاتی نوع n با ساختارهای بلوری: روتیل، آناتاز، بروکایت، می باشد. در فاز آناتاز گاف انرژی آن در حدود ۳.۲ الکترون ولت است و کاربرد فوتوکاتالیستی بیشتری نسبت به فازهای دیگر دارد. گاف نواری این نانو ساختار در ناحیه فرابنفش واقع است [۱] و به دلیل داشتن پایداری شیمیایی و سازگاری با محیط زیست و غیر سمی بودن [۱] توجه محققان را برای کاربردهای تصفیه گاز [۲]، آب [۳] و باکتریال [۴]، خود تمیز شونده‌ی [۵]، سلول‌های خورشیدی [۶]، حسگرها و دیودهای گسیلنده نوری فرابنفش [۷] و کاربردهای فراوان دیگر در صنعت الکترواپتیکی و فوتوکاتالیسی مورد توجه است. دی اکسید تیتانیوم به روش‌های متعددی از قبیل نشت بخار

شیمیایی [۸]، تبخیر گرمایی فیزیکی [۹]، کندو پاش [۱۰]، اسپری افشانه داغ (پیرولیز) [۱۱]، سُل-ژل [۱۲] لایه نشانی می‌شود. در این پژوهش از روش اسپری افشانه داغ به دلیل سادگی، صرفه جویی اقتصادی و قابلیت کنترل لایه نشانی دی اکسید تیتانیوم استفاده شده است. تاکنون پژوهش‌های زیادی در زمینه اثر فوتوکاتالیستی و خود تمیز شوندگی صورت گرفته است که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: Jitti Mungkalasiri و همکارانش خاصیت آنتی باکتریال سطوح کاشی بهداشتی را مورد بررسی قرار داده‌اند. در این پژوهش نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و نقره با یک درصد وزن مولی به روش CVD بر روی زیر لایه از جنس کاشی، با ضخامت حدود ۲۰ تا ۳۰۰ نانومتر لایه نشانی شده است سپس با کتری اش ریشا کولی را رشد داده بر روی سطح کاشی قرار دادند. گزارش نمودند که رشد باکتری بعد از ۲۴ ساعت متوقف شده است [۹]. Astri Bjornetun و همکارانش تجزیه متیلن آبی را روی شیشه با روش اسپری مورد بررسی قرار داده‌اند. در گزارش آن‌ها درصد وزنی نقره به دی اکسید تیتانیوم یک و ضخامت لایه در حدود ۲ میکرومتر اندازه‌گیری شده است. متیلن آبی را با غلظت ۷.۸۱۲۵ میلی گرم بر لیتر با $\text{pH} = 9$ آماده کرده زیر لایه را در داخل سوسپانسیون قرار داده و با اندازه‌گیری مقدار جذب نمونه بعد از گذشت ۲۴ ساعت تحت تابش نور UV نشان داده‌اند که متیلن آبی تجزیه شده است [۱۱]. Simona de Niederhausern و همکارانش خاصیت آب‌دوستی را بر روی کاشی بهداشتی به روش سُل-ژل مورد بررسی قرار داده‌اند. در این پژوهش نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و نقره با یک درصد وزن مولی با ضخامت لایه نازک ۲۰۰ نانومتر روی سطح کاشی لایه نشانی کرده‌اند. علاوه بر آن زاویه تماس آب با سطح کاشی بعد از ۱۰ دقیقه تابش نور UV به ۱ درجه می‌رسد که نشان دهنده خاصیت آب‌دوستی بسیار بالای نمونه است [۱۲]. در این پژوهش علاوه بر آزمایش‌هایی که تاکنون برای خود تمیز شوندگی انجام شده است، توانستیم دود روغن مایع را که اغلب در فرآیند تهیه غذا در آشپزخانه‌ها به صورت بخار متصاعد می‌شود و بر روی کاشی‌ها می‌نشیند، با خاصیت خود تمیز شوندگی در اثر فرآیند فوتوکاتالیست تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار دهیم.

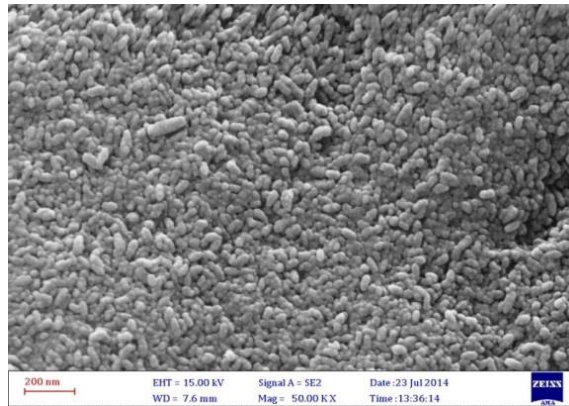
۲. فعالیت تجربی

در این پژوهش لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم را بر روی زیرلایه کاشی بهداشتی با روش اسپری پیرولیز (افشانه داغ) لایه نشانی کرده‌ایم. دمای زیرلایه به وسیله یک منبع تغذیه تنظیم و آهنگ لایه نشانی توسط فشار گاز حامل و تنظیم دهانه ناوک اسپری و فاصله بین ناوک و زیرلایه قابل کنترل است. محلول اولیه شامل تیتانیوم ایزوپروپوکساید و استیل استون با نسبت مولی تیتانیوم ایزوپروپوکساید به استیل استون ۱ به ۲ را انتخاب کردیم. برای افزایش بهره فو تو کاتالیست، لایه TiO_2 با نترات نقره با ۰.۶۶ درصد وزن مولی آلائیده شد. زیرلایه‌ها در ابتدا با آب صابون، استون و الکل شسته شده در پایان خشک شدند. حجم محلول اولیه با مقادیر ۷۰ و ۹۰ میلی لیتر با آهنگ ۴ میلی لیتر بر دقیقه بر روی سطح کاشی در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس لایه نشانی شد. سپس نمونه‌ها را با آهنگ دمای ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه سرد کرده به دمای اتاق رساندیم. در مرحله پایانی پخت نمونه‌ها در دمای ۶۵۰ درجه سلسیوس صورت گرفت.

۳. نتایج و بحث

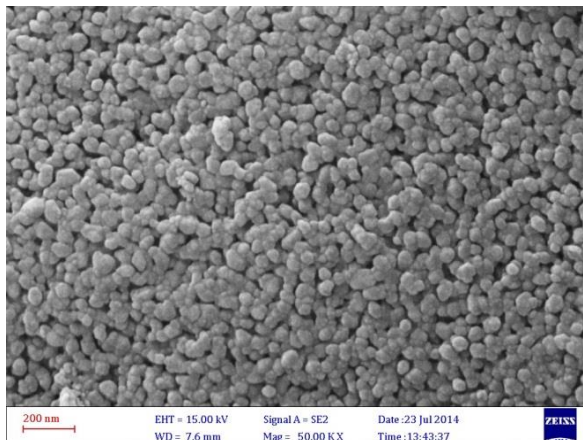
۳-۱. ریخت شناسی نانو ساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم

با نگاهی به تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان (FE-SEM) (ZEISS SuPRA25) که در شکل (۱) نشان داده شده است، مشاهده می‌شود توزیع نانو ساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم به صورت دانه‌های مجزا و تقریباً بیضی گون می‌باشد. این لایه متخلخل با توجه به شکل SEM (مقیاس ۲۰۰ نانومتر و بزرگ نمایی 5×10^7) و با استفاده از نرم افزار Digimizer [۱۳] اندازه متوسط نانو ساختار را در محدوده ۳۶/۱۱ نانومتر و متوسط تخلخل‌ها را در حدود ۳۲/۵۷ نانومتر نشان می‌دهد که نشان از میزان قابل توجه نسبت تخلخل به خود لایه است.



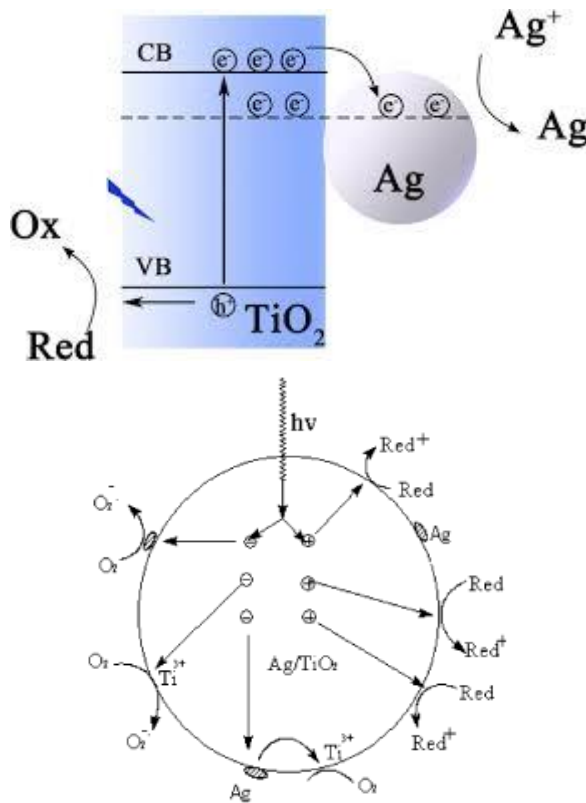
شکل ۱. تصویر SEM نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم

در شکل (۲) مورفولوژی لایه دی اکسید تیتانیوم آلائیده شده با نقره به نسبت ۰/۶۶ درصد وزنی با حفظ تمام پارامترهای دیگر لایه نشانی نشان داده شده است. متوسط اندازه نانو ذرات در حدود ۲۶/۱۷ نانومتر و متوسط حفره ها در حدود ۵۳/۰۷ نانومتر می باشند یعنی تخلخل ها نسبت به شکل قبل بیشتر شده است. با توجه به اندازه گیری BET که از پژوهش های پیشین نشأت گرفته است با آرایش نقره روی سطح سرامیک اندازه حفره ها زیاد شده و در نتیجه اندازه ذرات دی اکسید تیتانیوم کاهش و بنابراین با افزایش حفره ها فاصله بین ذرات دی اکسید تیتانیوم افزایش می یابد [۱۴].



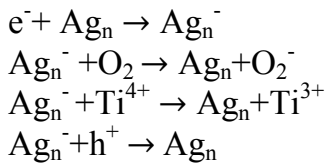
شکل ۲. تصویر SEM نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم با آرایش نقره

در شکل ۳ مشاهده می‌شود که اضافه کردن عناصر فلزی، به خصوص فلز نقره باعث تغییر در خواص الکترونی و فعالیت فوتوکاتالیستی آن شده است. زیرا هنگام وارد شدن اتم‌های نقره با در صد معین در شبکه بلوری دی اکسید تیتانیوم سطوح فرمی آن‌ها، هم تراز خواهند شد و سبب شارش الکترون‌ها از تراز رسانش دی اکسید تیتانیوم به فلز می‌شود. این امر باعث می‌شود تا پهنای گاف نیمه هادی کاهش یابد و در نتیجه تحت تابش نور مناسب، آهنگ تولید زوج الکترون-حفره و به تبع آن گروه هیدروکسید تولید شده افزایش یافته است. الکترون‌ها با مولکول‌های اکسیژن و Ti^{4+} واکنش داده به O_2^- و Ti^{3+} تبدیل می‌شود. بنابراین با افزایش تولید O_2^- و Ti^{3+} روی سطح، راندمان تولید حفره‌ها و در نتیجه خواص فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد.

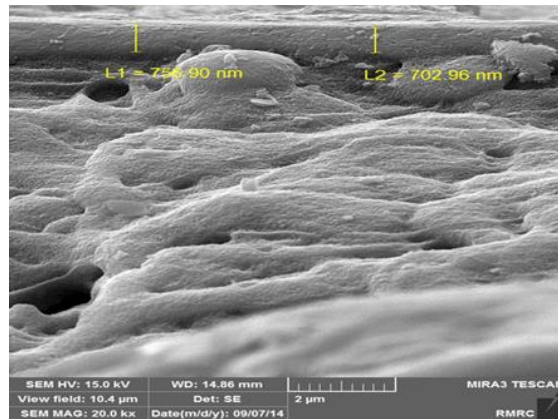


شکل ۳. نقش نقره بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم

واکنش‌ها را می‌توان به طور خلاصه به شرح زیر بیان کرد [۱۵]:



شکل (۴) تصویر SEM برش عرضی کاشی را نشان می‌دهد. ضخامت لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم در حدود ۷۲۹/۹۳ نانومتر اندازه‌گیری شده است که با افزایش دما ضخامت لایه و ناهمواری‌های روی سطح کاهش می‌یابد [۱۶].

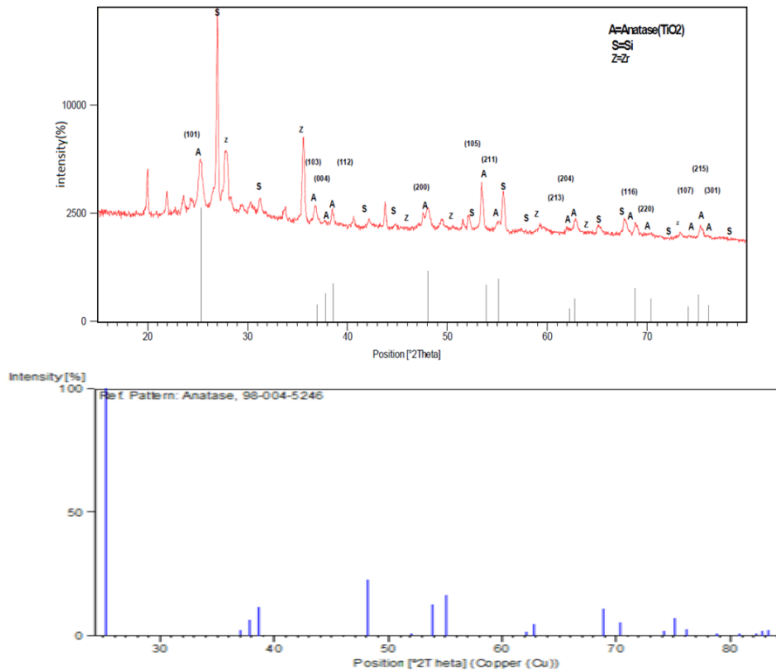


شکل ۴. تصویر SEM برش عرضی لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم

۳-۲. ساختار بلوری

در شکل (۵) الگوی پراش اشعه X (XRD) با دستگاه مدل X, Pert pro PPD ساخت شرکت PANalytical و جریان ۴۰ میلی‌آمپر و ولتاژ ۴۰ کیلوولت اندازه‌گیری شده است. قله‌های با اندیس‌های میلر، hkl، تعیین شدند. که نشان دهنده آن است که ساختار در فاز آاناتاز قرار دارد و دارای شبکه بلوری تتراگونال با ثابت‌های شبکه $a = 3.780 \text{ \AA}$ و $c = 9.510 \text{ \AA}$ بوده که با کارت استاندارد ۵۲۴۶-۰۰۴-۹۸ مطابقت دارد. قله (۱۰۱) با شدت ۵۵۷۷/۹۷ و زاویه 2θ ، ۲۵/۲۹ به عنوان قله غالب در نظر گرفته می‌شود. بقیه قله‌های نشان داده شده در الگوی پراش ناشی از زیر لایه کاشی می‌باشند.

۲۰ / بررسی خواص خود تمیز شوندهی سرامیک‌های ساختمانی لایه نشانی شده با نانو ساختار ...



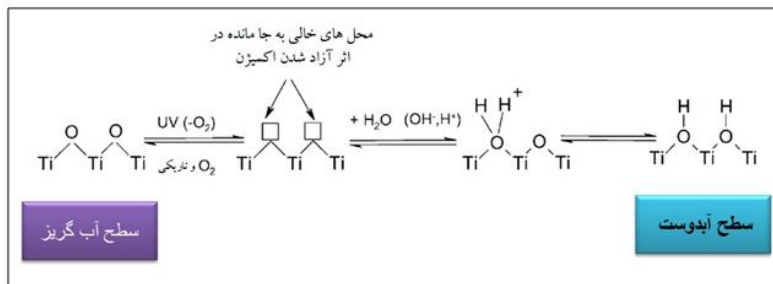
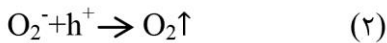
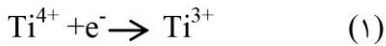
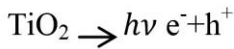
شکل ۵. الگوی پراش X و قله‌های مربوط به ساختار لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم

۳-۳. بررسی خواص فوتوکاتالیستی لایه دی‌اکسید تیتانیوم

۱-۳-۳. فوتوکاتالیست و خواص آب‌دوستی

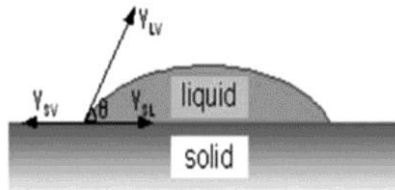
آب دوستی یکی از خواص دی‌اکسید تیتانیوم است که بر اثر تابش نور فرابنفش بر سطح آن زوج الکترون - حفره تشکیل می‌شود. در شکل (۶) الکترون‌ها تمایل دارند که یون‌های مثبت Ti^{4+} را به Ti^{3+} کاهش دهند (واکنش ۱) و حفره‌ها تمایل دارند یون‌های O^{2-} را اکسید کنند و به اکسیژن تبدیل شوند. در این فرآیند اتم‌های اکسیژن از سطح خارج شده در جای خالی اکسیژن باقی می‌ماند (واکنش ۲). سپس اکسیژن مولکول‌های آب می‌توانند جاهای خالی اکسیژن را پر کنند. به این ترتیب گروه‌های OH بیشتری بر روی سطح ذرات TiO_2 قرار می‌گیرند که باعث آب‌دوستی سطح می‌شود. با ادامه تابش نور فرابنفش بر سطح، زاویه تماس آب کوچک‌تر شده تا جایی که این زاویه بسیار کم شود و در نتیجه آب به طور کامل روی سطح پخش و به طور همزمان فرآیند تخریب آلودگی‌های آلی نیز رخ می‌دهد.

هنگامی که لایه نازک در تاریکی قرار داده شود، گروه‌های هیدروکسید جذب شده به تدریج با اکسیژن اتمسفری جایگزین می‌شوند و ساختار هندسی و الکتریکی سطح به حالت اصلی خود باز می‌گردد.



شکل ۶. خاصیت آبدوستی و آب‌گریزی دی‌اکسید تیتانیوم

در معادله یانگ (معادله ۳) [۱۶] زاویه تماس با کشش‌های سطحی بین سه فاز γ^{SL} و γ^{S} و γ^{L} که به ترتیب کشش سطحی فصل مشترک جامد-جامد، جامد-مایع، مایع-گاز می‌باشد، مطابق شکل ۷ مرتبط می‌شود.



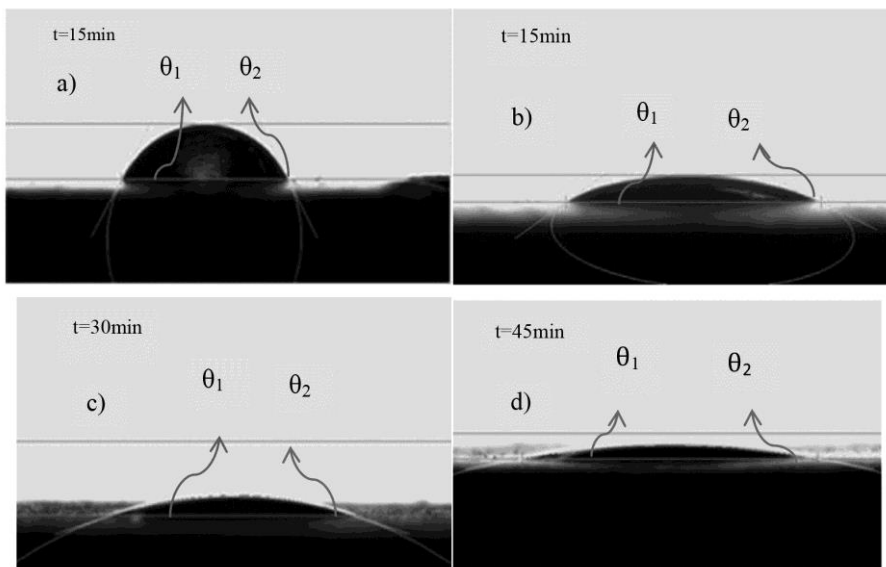
شکل ۷. تصویر کشش سطحی مرز جامد-گاز، جامد-مایع و مایع-گاز

$$\gamma^{\text{L}} \cos \theta = \gamma^{\text{S}} - \gamma^{\text{SL}} \quad (3)$$

در صورتی که کشش سطحی سطح جامد بیشتر از کشش سطحی مرز جامد-مایع باشد، سمت راست معادله یانگ مثبت شده در نتیجه $\cos\theta$ مثبت و زاویه تماس کوچک تر از 90° می شود. در این حالت خاصیت آب دوستی پیدا می کند.

اگر کشش سطحی جامد کمتر از کشش سطحی مرز جامد-مایع باشد، سمت راست معادله منفی و زاویه تماس بزرگ تر 90° شده که در این حالت سطح خاصیت آب گریزی می یابد [۱۶].

خاصیت آب دوستی به وسیله زاویه تماس قطره با سطح کاشی تحت تابش UV در شکل (۸a) برای نمونه کاشی خام بدون لایه فوتوکاتالیست؛ و در شکل های (۸b) تا (۸d) برای کاشی لایه نشانی شده با TiO_2 تحت تابش UV به ترتیب در ۱۵ دقیقه، ۳۰ دقیقه و ۴۵ دقیقه نشان داده شده است. لامپ UV با توان ۹ وات و طول موج ۳۶۰ نانومتر مورد استفاده قرار گرفت. زاویه تماس قطره آب با سطح به وسیله دستگاه OCA15 plus از قطره آب با حجم ۴ میکرو لیتر، اندازه گیری شد و نتایج آن در جدول ۱ آمده است.

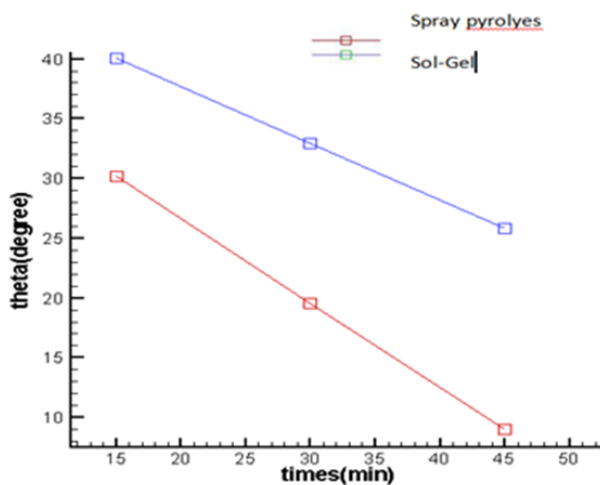


شکل ۸. آب دوستی نمونه لایه نازک دی اکسید تیتانیوم تحت تابش نور UV

جدول ۱. زاویه تماس آب با سطح سرامیک تحت تابش نور UV

a		b		c		d	
θ_1	θ_2	θ_1	θ_2	θ_1	θ_2	θ_1	θ_2
۵۹	۶۹,۱	۳۴,۵	۲۵,۸	۱۶,۴	۱۶,۴	۹	۹

جدول ۱ نشان می‌دهد که زاویه تماس قطره آب با سطح سرامیک لایه نشانی شده با دی‌اکسید تیتانیوم تحت تابش نور UV با گذشت زمان کاهش می‌یابد. تمام اندازه‌گیری‌ها در زاویه‌های مختلف نشان می‌دهند که لایه نازک به دلیل بازپخت در دمای ۶۵۰ درجه سلسیوس در فاز آنتاز قرار داشته خاصیت فوتوکاتالیستی بهینه‌ای دارد. در شکل (۹) نمودار زاویه تماس آب با سطح سرامیک بر حسب زمان تابش نور UV برای دو روش، روش اسپری پیرولیز در این پژوهش و روش غوطه‌وری در پژوهش‌های پیشین [۱۶]، مقایسه شده است. این مقایسه نشان می‌دهد که با گذشت زمان، کاهش زاویه تماس آب با سطح در روش اسپری پیرولیز نسبت به روش غوطه‌وری بیشتر و سریع‌تر بوده لذا خاصیت آب‌دوستی بهتری دارد.



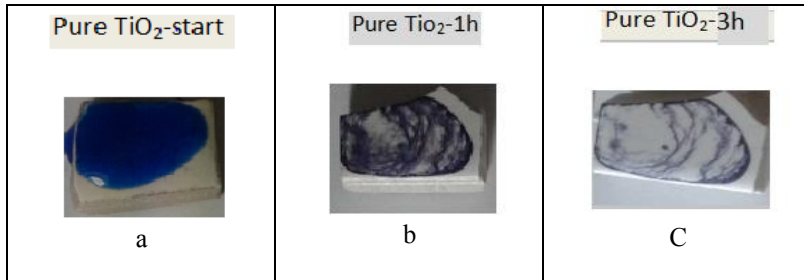
شکل ۹. مقایسه نمودار زاویه تماس آب با زمان تحت تابش UV با دو روش لایه نشانی.

با توجه به لایه نازک از نانو ساختار TiO_2 در فاز آنا تا از آرایش یافته با نقره به نسبت ۰/۶۶ درصد وزن مولی، اثر فوتوکاتالیستی بهینه‌ای را برای کاهش زاویه تماس آب بر حسب زمان تحت تابش UV صورت می‌گیرد. از سوی دیگر این خاصیت باعث می‌شود تا لایه نازکی از آب روی سطح کاشی قرار گرفته آب سریع تر تبخیر شود.

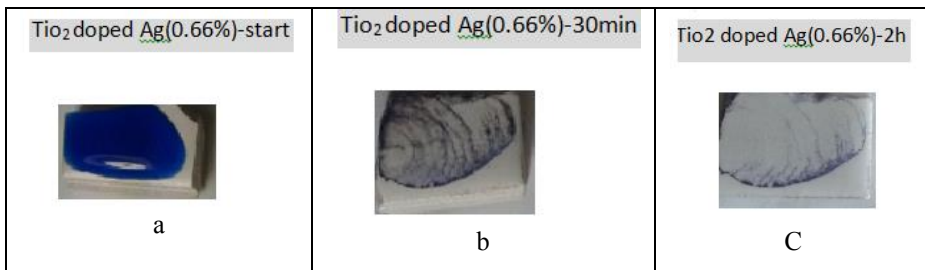
۳-۳-۲. نقش فوتوکاتالیستی در تجزیه متیلن آبی تحت تابش نور خورشید

حال به نقش فوتوکاتالیست لایه TiO_2 بر تجزیه مولکول‌های متیلن آبی می‌پردازیم. متیلن آبی یک ترکیب شیمیایی آروماتیک هتروسیکلیک با فرمول شیمیایی $C_6H_{18}ClN_3S$ و جرم مولکولی ۳۱۹/۸۶ مولار است که بعد از حل شدن در آب به رنگ آبی درمی‌آید. از آن جا که متیلن آبی یک آلاینده کاتیونی است و دی‌اکسید تیتانیوم خاصیت آمفوتری دارد، یعنی می‌تواند در واکنش با باز به عنوان اسید و در واکنش با اسید به عنوان باز شرکت کند، در نتیجه برای این که جاذبه الکترواستاتیکی بین کاتالیست و آلاینده صورت گیرد، بهتر است محیط بازی باشد تا روی سطح کاتالیست، OH^- بنشیند و آلاینده کاتیونی راحت تر جذب کاتالیست شود و فرآیند تخریب متیلن آبی صورت گیرد. این فرآیند به وسیله دو واکنش متیل زدایی و هیدروکسید شدن صورت می‌گیرد. اول متیل زدا و بعد هیدروکسید می‌شود و یا بالعکس. هر دو روش در پایان به یک ماده می‌رسند که پیوندهای این ماده به راحتی به مولکول‌های کوچک تر شکسته شده در نهایت به CO_2 و H_2O تبدیل می‌شود. در این پژوهش متیلن آبی را با غلظت ۱۰ mg/lit در حجم ۵ سی سی و با pH ۴/۴ آماده کرده محلول را بر روی سطح کاشی لایه نشانی شده با TiO_2 و آلاییده شده با نقره آغشته و تحت تابش نور خورشید قرار دادیم. در زمان‌های مختلف تغییرات بازتاب نور نمونه‌ها تحت نور مرئی آزمایشگاه و در شرایط یکسان، بر حسب زمان در بازه طول موج ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر، توسط دستگاه اسپکترومتر اندازه گیری شد. با توجه به نمودارهای بازتاب، متیلن آبی (M.B) روی سطح سرامیک تجزیه شده با گذشت زمان از شدت رنگ آبی آن کاسته می‌شود. شکل (۱۰) تجزیه متیلن آبی برای نمونه خالص در

زمان‌های صفر، ۱ و ۳ ساعت و شکل (۱۱) تجزیه متیلن آبی برای نمونه آلاینده شده با نقره در زمان‌های صفر، ۳۰ دقیقه و ۲ ساعت تحت تابش نور خورشید را نشان می‌دهند.

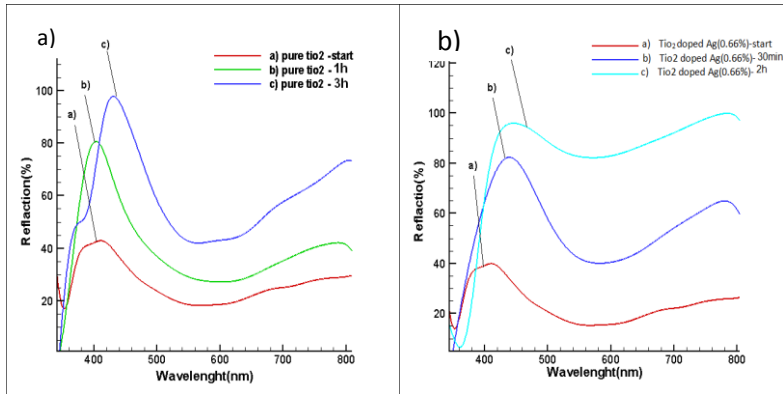


شکل ۱۰. تصویر تجزیه متیلن آبی توسط لایه نازک TiO₂ بدون آلاینش (a) ابتدا، (b) ۱ ساعت و (c) ۳ ساعت



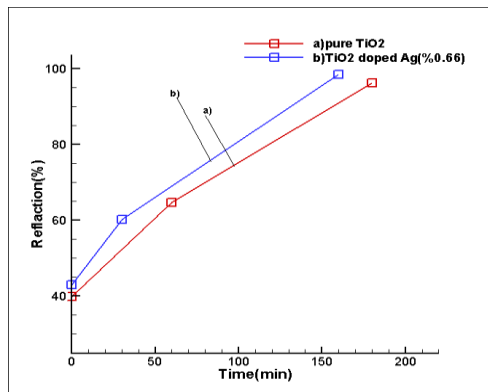
شکل ۱۱. تصویر تجزیه متیلن آبی توسط لایه نازک TiO₂ با آلاینش نقره (a) ابتدا، (b) ۳۰ دقیقه و (c) ۲ ساعت

شکل (۱۲a) تغییرات بازتاب بر حسب طول موج برای نمونه خالص در آغاز آزمایش، ۱ ساعت و ۳ ساعت بعد؛ و شکل (۱۲b) برای نمونه آلاینده با نقره در لحظه شروع، ۳۰ دقیقه و ۲ ساعت بعد را نشان می‌دهند.



شکل ۱۲. نمودار تغییرات بازتاب بر حسب طول موج

وجود نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم با آرایش نقره بر روی سطح سرامیک تحت تابش نور خورشید، باعث افزایش برانگیختگی الکترون‌های سطحی و در نتیجه افزایش جدایی الکترون-حفره در دی اکسید تیتانیوم می‌شود. الکترون-حفره‌ها عامل تسریع فرآیند ایجاد رادیکال‌های فعال بر روی سطح سرامیک هستند. بنابراین رادیکال‌های تولیدشده با متیلن آبی بر روی سطح واکنش داده با گذشت زمان متیلن آبی سریع‌تر تجزیه و از شدت رنگ آبی کم می‌شود. در پایان متیلن آبی به CO_2 و H_2O تبدیل می‌شود. شکل (۱۳) تغییرات شدت بازتاب نمونه کاشی‌های لایه نشانی شده با TiO_2 خالص و با آرایش Ag بر حسب زمان در طول موج ۴۲۰ نانومتر را نشان می‌دهد.

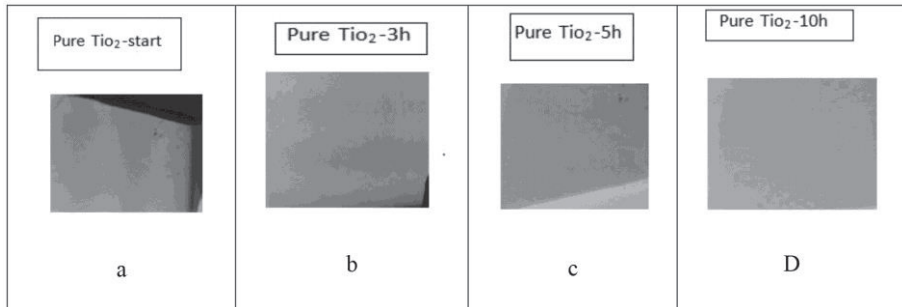


شکل ۱۳. تغییرات بازتاب بر حسب زمان (a) نمونه خالص (b) نمونه آلوده شده با نقره

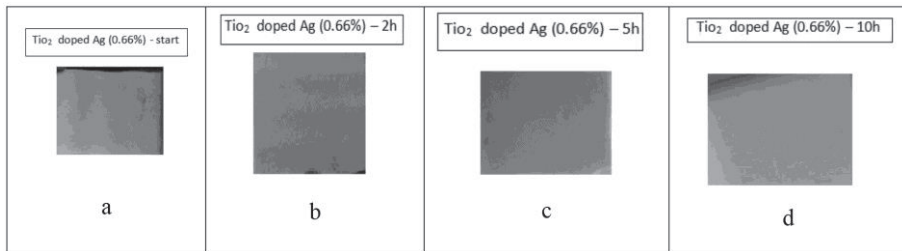
با توجه به نمودار، بازتاب از سطح لایه نازک دی اکسید تیتانیوم قبل از تابش نور خورشید، در طول موج ۴۲۰ نانومتر توسط دستگاه فوتواسپکترومتر ۳۹,۹٪ است، و پس از تابش نور خورشید در زمان های ۱ و ۳ ساعت در همان طول موج، به ترتیب ۸۲,۸۳٪، ۹۸,۴٪ افزایش یافته است. در نمودار ۱۳b نشان می دهد، بازتاب از سطح لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلائیده با نقره قبل از تابش نور خورشید از ۴۲,۹٪، به ۸۰,۸۱٪، ۹۸,۴٪ پس از تابش نور خورشید در مدت زمان ۱ و ۳ ساعت در همان طول موج، افزایش یافته است. این افزایش در بازتاب نشانگر تجزیه بیشتر ملکولهای متیلن آبی و در نهایت خود تمیز شدن سطح کاشی است.

۳-۳-۳. خواص فوتوکاتالیستی و تجزیه دود روغن مایع بر سطح کاشی تحت تابش نور خورشید

در این فرآیند کاشی لایه نشانی شده با دی اکسید تیتانیوم با ضخامت ۷۰۲ نانومتر و آلائیده شده با ۰/۶۶٪ نقره را در معرض مستقیم دود روغن قرار می دهیم. سپس نمونه ها را تحت تابش نور خورشید می گذاریم و در زمان های مختلف و در شرایط یکسان تغییرات بازتاب نور نمونه ها تحت نور مرئی آزمایشگاه را، بر حسب زمان و طول موج در بازه ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر به وسیله اسپکترومتر اندازه می گیریم. با توجه به نمودارهای بازتاب، دود روغن روی سطح سرامیک تجزیه شده با گذشت زمان کاهش می یابد. شکل (۱۴) تجزیه دود روغن را برای نمونه لایه نشانی شده با دی اکسید تیتانیوم قبل از تابش و در زمان های ۳، ۵ و ۱۰ ساعت تحت تابش نور خورشید نشان می دهد. همچنین شکل (۱۵) نمایشگر تجزیه دود روغن برای نمونه آلائیده شده با نقره قبل از تابش و در زمان های ۲، ۵ و ۱۰ ساعت تحت تابش نور خورشید است.



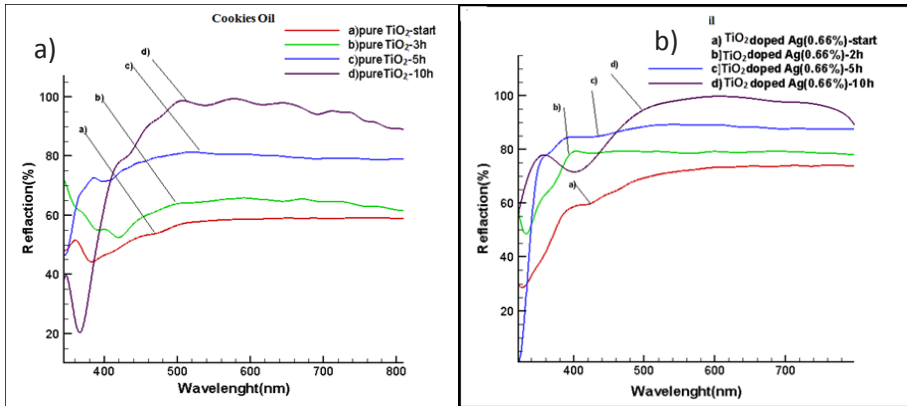
شکل ۱۴. تجزیه دودِ روغن
(a) ابتدا، (b) ۳ ساعت، (c) ۵ ساعت و (d) ۱۰ ساعت (TiO_2 خالص)



شکل ۱۵. تجزیه دودِ روغن
(a) شروع، (b) ۲ ساعت، (c) ۵ ساعت و (d) ۱۰ ساعت (آلایش با نقره)

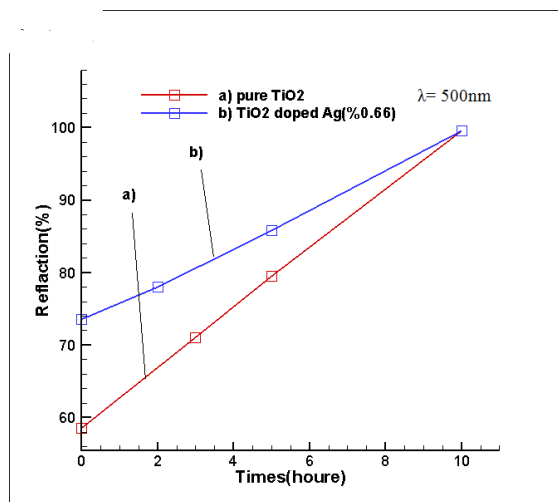
تصاویر بالا نشان می‌دهند که نمونه‌های آلاینده شده با نقره بر اثر تابش نور خورشید، باعث افزایش برانگیختگی الکترون‌های سطحی و در نتیجه افزایش جدایی الکترون-حفره در دی اکسید تیتانیوم می‌شوند. الکترون-حفره‌ها نیز باعث تسریع ایجاد رادیکال‌های فعال بر روی سطح سرامیک شده رادیکال‌های تولید شده با ترکیبات دودِ روغن روی سطح که از تری گلیسیرید و آکلون‌ها تشکیل شده‌اند واکنش می‌دهد و با گذشت زمان تجزیه و کم‌رنگ می‌شوند.

شکل (۱۶a) تغییرات بازتاب نسبت به طول موج در ابتدا و بعد از گذشت زمان‌های ۲، ۵، ۱۰ ساعت و شکل (۱۶b) در ابتدا و بعد از گذشت زمان‌های ۳، ۵ و ۱۰ ساعت را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر بازتاب از سرامیک‌ها تحت تابش نور خورشید فرآیند فوتوکاتالیست در ناحیه مرئی با گذشت زمان افزایش می‌یابد و در ناحیه UV بازتاب کمترین مقدار را دارا است.



شکل ۱۶. تغییرات بازتاب بر حسب طول موج
(a) نمونه بدون آرایش (b) نمونه آلاینده شده با نقره

شکل (۱۷) تغییرات شدت بازتاب سرامیک‌ها نسبت به زمان را نشان می‌دهد. در این نمودار شدت بازتاب از سرامیک‌ها تحت تابش نور خورشید در طول موج ۵۰۰ نانومتر بعد از گذشت زمان‌های ۲، ۳، ۵ و ۱۰ ساعت افزایش یافته است. زیرا بر اثر تابش نور خورشید زوج الکترون-حفره تشکیل می‌شود که باعث تسریع ایجاد رادیکال‌های فعال روی سطح شده با هیدروکربن‌های دود روغن واکنش می‌دهد و سطح کاشی نیز تمیز شده در نتیجه بازتاب از لایه نازک با گذشت زمان افزایش می‌یابد.



شکل ۱۷. نمودار بازتاب بر حسب زمان (a) نمونه خالص (b) نمونه آلاینده شده با نقره

۴. نتیجه گیری

- با آلایش نقره با ۰.۶۶ درصد وزن مولی در لایه نازک دی اکسید تیتانیوم به روش افشانه داغ و باز پخت آن در دمای ۶۵۰ درجه سلسیوس که در فاز آنتاز متبلور شده، باعث شده تا فعالیت فوتوکاتالیست آن نسبت به حالت قبل از آلایش، بیشتر شده است.
- با آلایش نقره با ۰.۶۶ درصد وزن مولی و تحت تابش نور UV، ۹ وات، در طول موج ۳۶۰ نانومتر بعد از گذشت زمان ۴۵ دقیقه زاویه تماس قطره آب با سطح لایه دی اکسید تیتانیوم از ۶۰ به ۹ درجه کاهش یافته است. این نتیجه در مقایسه با پژوهش های پیشین که بر روی کاشی سرویس های بهداشتی که به روش غوطه وری با ۱ درصد وزن مولی نقره لایه نشانی شده و پس از گذشت زمان ۴۵ دقیقه تحت تابش نور UV به ۲۳٫۱ درجه کاهش یافته، نتایج ما به مراتب دارای راندمان فوتوکاتالیستی بالاتری دارند.
- لایه نازک دی اکسید تیتانیوم می تواند متیلن آبی را برای نمونه خالص در مدت ۱ و ۳ ساعت و برای نمونه آلائیده شده با نقره در مدت ۳۰ دقیقه و ۲ ساعت تحت تابش نور خورشید تجزیه کند و به مواد آلی مفید تبدیل شوند. تجزیه ملکولهای متیلن آبی در این پژوهش نسبت به پژوهش های پیشین، بسیار موثرتر بوده به دلیل آغشته شدن لایه رنگ به سطح فوتوکاتالیست در صورتی که دیگران آن سطح را در محلول رنگ قرار داده اند.
- لایه نازک TiO_2 با آلایش نقره می تواند بر اثر تابش نور خورشید روی سطح کاشی آغشته به دود روغن مایع که از هیدروکربن ها تشکیل شده است، تجزیه کند و پس از گذشت ۱۰ ساعت -با لایه معین- موجب تمیز شدن سطح گردد.

- [1] T. Kemmit, N. I. Al-Salim, M. Waterland, V.J. Kennedy, and A. Markwitz; "Photocatalytic Titania Coatings"; *Cur. Appl. Phys.* **4** (2004) 189-192.
- [2] G. H. Sken, M. Hunger, and H. J. H. Brouwers; "Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification"; *Build. Envir.* **44** (2009) 2463–2474.
- [3] A. Sobczykński and A. Dobosz; "Water Purification by Photocatalysis on Semiconductors"; *Polish J. Envir. Stud.* **10**, No. 4 (2001) 195-205.
- [4] S. Ramya, S. D. Nithila, R. P. George, D. N. Krishna, C. Thinaharan, and U. K. Mudali; "Antibacterial studies on Eu–Ag codoped TiO₂ surfaces"; *Ceram. Intern.* **39** (2013) 1695–1705.
- [5] S. Worasukkhung, S. Pudwat, P. Eiamchai, M. Horprathum, S. Dumrongrattana, and K. Aiempanakit; "Hydrophilic Property of TiO₂ Films Sputtered on Glass for Self Cleaning Glass Application"; *Procedia Engin.* **32** (2012) 780-786.
- [6] X. Xin; "Dye- and quantum dot-sensitized solar cells based on nanostructured wide-band gap semiconductors via an integrated experimental and modeling study"; Doctor Dissertation, Dept. of Materials Science and Engineering, Iowa State University, USA (2012).
- [7] M. Landmann, E. Rauls, and W. G. Schmidt; "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂"; *J. Phys.: Cond. Matter.* **24** (2012) 195503 (6pp).
- [8] J. Mungkalasiri, L. Bedel, F. Emieux, J. Dore, F. Ois, N. R. Renaud, C. Sarantopoulos, and F. Maury; "CVD Elaboration of Nanostructured TiO₂-Ag Thin Films with Efficient Antibacterial Properties"; *Chem. Vap. Depos.* **16** (2010) 35–41.
- [9] L. Zhao, H. Wang, K. Huo, L. Cui, W. Zhang, H. Ni, Y. Zhang, Z. Wu, and P. K. Chu; "Antibacterial nano-structured titania coating incorporated with silver nanoparticles"; *Biomaterials* **32** (2011) 5706-5716.
- [10] H. Zhang, X. Fan, X. Quan, S. Chen, and H. Yu; "Graphene Sheets Grafted AgCl Hybrid with Enhanced Plasmonic Photocatalytic Activity

under Visible Light”; *Environmental Science & Technology* **45** (2012) 5731–5736.

[11] A. B. Haugen, I. Kumakiri, C. Simon, and M. A. Einarsrud; “TiO₂, TiO₂/Ag and TiO₂/Au photocatalysts prepared by spray pyrolysis”; *J. Euro. Ceram. Soc.* **31** (2011) 291–298.

[12] S. de Niederhausern and M. Bondi; “Self-Cleaning and Antibacteric Ceramic Tile Surface”; *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **10**, No. 6 (2103) 949–956.

[13]. Digimizer.4.1.1.0_persianGFX.com.

[14] C. Zhao, A. Krall, H. Zhao, Q. Zhang, and Y. Li; “Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of Ag/TiO₂ nanocomposite photocatalysts for simultaneous H₂ production and CO₂ reduction”; *Intern. J. Hydro. Energy* **37** (2012) 9967-9976.

[15] S. X. Liua, Z. P. Qu, X.W. Han, and C.L. Sun; “A mechanism for enhanced photocatalytic activity of silver-loaded titanium dioxide”; *Cata. Today* **93–95** (2004) 877–884.

[16] T. D. Ersöz; “*Application of semiconductor films over glass/ceramic surfaces and their low temperature photocatalytic activity*”; for the degree of Master of Science in Chemical Engineering, Middle East Technical University (2009).