

پوشش شفاف و خود تمیزشونده رزین آکرلیک حاوی تیتانیوم دی اکسید آلیبده شده با وانادیم، فعال در نور مرئی و مقاوم در برابر خراش

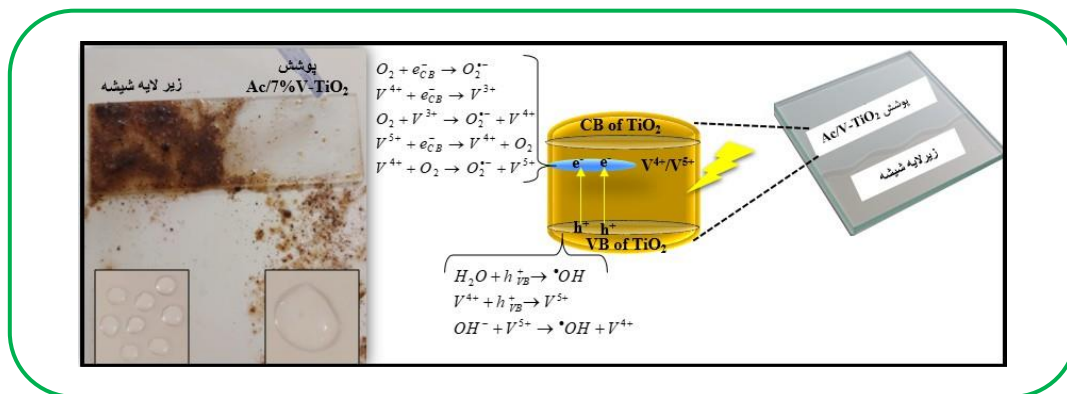
ریحانه کاوه*

گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۲۴ اردیبهشت ۱۴۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۸ اردیبهشت ۱۴۰۵

چکیده: در این پژوهش، یک پوشش آبدوست و شفاف بر پایه رزین آکرلیک، حاوی تیتانیوم دی اکسید آلیبده شده با غلظت‌های مختلف وانادیوم، با قابلیت تخریب آلاینده‌ها تحت تابش نور مرئی، تهیه و شناسایی شد. علی‌رغم مزایای تیتانیوم دی اکسید در پوشش‌های خودتمیزشونده، عواملی همچون شکاف انرژی وسیع، کارایی آن را محدود می‌کند. در این مطالعه، آلیبده کردن تیتانیوم دی اکسید با ۷ درصد وزنی وانادیوم (7% V-TiO₂) منجر به کاهش شکاف انرژی تیتانیوم دی اکسید از ۳ به ۲/۷ الکترون‌ولت شد که سبب افزایش حساسیت به نور مرئی گردید. پوشش رزین آکرلیک حاوی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید آلیبده شده، با استفاده از روش غوطه‌موری بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای اعمال شدند. نمونه‌های تهیه شده با بهره‌گیری از روش‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفتند و عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش از طریق تخریب رنگ متیلن بلو تحت تابش نور مرئی ارزیابی شد. بر طبق نتایج، حضور رزین آکرلیک علاوه بر این که باعث پخش یکنواخت ذرات V-TiO₂ بر روی بستر شیشه‌ای می‌شود، آبدوستی پوشش را نیز افزایش می‌دهد. خاصیت آبدوستی پوشش، با تسهیل تشکیل یک لایه نازک آب، نقش مهمی در بهبود خاصیت خودتمیزشوندگی آن ایفا می‌کند. همچنین، فیلم‌های پوششی اعمال شده پایداری مکانیکی مطلوبی از خود نشان دادند، که مؤید امکان استفاده عملی از این پوشش‌ها در کاربردهای مختلف است.

کلید واژه: پوشش آب دوست، تیتانیوم دی اکسید، رزین آکرلیک، سطح خود تمیزشونده، فوتوکاتالیست وانادیوم



۱- مقدمه

توسعه پوشش‌های خودتمیزشونده با ترشوندگی متغیر، یک حوزه تحقیقاتی کاربردی و پویا در علم است. در سطوح آبدوست، قطره‌های آب به‌طور یکنواخت پخش می‌شوند. این قطره‌ها یک لایه نازک آب تشکیل می‌دهند که هنگام پخش شدن، آلاینده‌های سطحی شسته می‌شوند و از بین می‌روند. پوشش‌های آبدوست با فرآیند فوتوکاتالیستی نیز کار می‌کنند. این پوشش‌ها می‌توانند آلاینده‌ها را زیر تابش نور تخریب کنند. در مقابل، سطوح آبریز انرژی سطحی

پایینی دارند. این سطوح خاصیت چسبندگی کمی دارند. بنابراین قطره‌های آب سریع دفع می‌شوند. هنگام غلتیدن قطره‌ها، آلودگی‌های سطحی جمع‌آوری می‌شود و سطح تمیز می‌ماند [۱-۳]. اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا مانند TiO₂ در پوشش‌های سطحی کاربرد زیادی دارند. این پوشش‌ها بسیار برای خودتمیزشوندگی و ضد مه کردن سطوح شیشه‌ای آبدوست مفید هستند. اگر این مواد به‌صورت لایه نازک استفاده شوند، بازده آن‌ها بیشتر می‌شود [۴ و ۵]. برای مثال، کوون و همکاران [۶]، یک لایه نازک

می‌شود [۲۰-۱۸]. پوشش‌های $Ac/V-TiO_2$ آبدوست و شفاف هستند و به عنوان یک لایه پایدار برای خود تمیزشوندگی کاربرد دارند.

۲- روش‌های تجربی و تئوری

۲-۱- مواد مورد استفاده

تیتانیوم (IV) تتراپتاتکسید (97% TBOT)، آمونیوم متوانادات ($NH_4VO_3, \geq 99\%$)، استیل استون (97% acac)، کلریدریک اسید (37% HCl)، مونو اتانول آمین (98% MEA)، سدیم دودسیل سولفات ($NaC_{12}H_{25}SO_4$) و متیلن بلو (97% MB) از شرکت سیگما-آلدریچ خریداری شد و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. رزین اکریلیک امولسیون پایه آب NILAB-315P از شرکت آبنیل شیمی اصفهان خریداری شد.

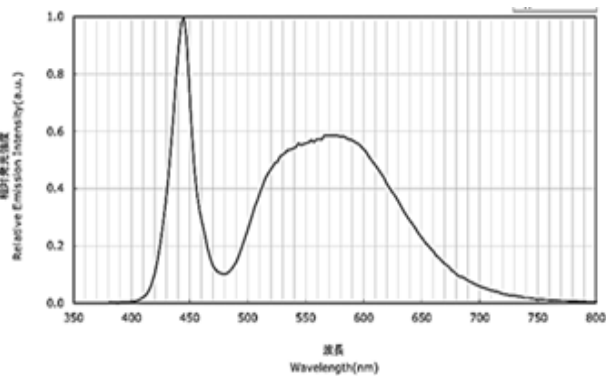
۲-۲- سنتز تیتانیوم دی‌اکسید آلیبده شده با وانادیوم

به عنوان منبع تیتانیوم به همراه استیل استون، آب، اتانول و هیدروکلریک اسید در نسبت مولی ۰/۰۰۶:۰/۰۰۴:۱، در دمای اتاق تحت هم زدن مداوم به مدت ۹۰ دقیقه ترکیب شدند. سپس محلول به مدت ۲۴ ساعت در همان دما نگهداری شد (زمان پیری). در این فرایند استیل استون به عنوان عامل کیلیت کننده و هیدروکلریک اسید به عنوان کاتالیست اسیدی استفاده شد. هیدروکلریک اسید با پروتونه کردن گروه‌های آلکوکسید انرژی فعال‌سازی شکست پیوند $Ti-OR$ را کاهش و سرعت آبکافت را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، محیط اسیدی، pH سامانه را در محدوده بهینه نگه می‌دارد. این شرایط برای جلوگیری از آبکافت ناهمگن و رشد کنترل نشده ذرات ضروری است. نکته مهم این است که در محیط اسیدی، اگرچه سرعت آبکافت افزایش می‌یابد، اما واکنش تراکم به صورت کنترل شده و ملایم انجام می‌شود. زیرا گروه‌های هیدروکسیل حاصل از آبکافت ($Ti-OH$) در محیط اسیدی تمایل به پروتونه شدن دارند و در حالت پروتونه بار مثبت پیدا می‌کنند. این امر واکنش هسته دوستی بین گروه‌های هیدروکسیل و مراکز فلزی را محدود کرده و سرعت تراکم را کاهش می‌دهد. در نتیجه، امکان تشکیل ساختارهای نانوبلوری یکنواخت با اندازه ذرات کوچک و توزیع باریک فراهم می‌شود. در ادامه، غلظت‌های مختلف NH_4VO_3 (نسبت وانادیوم به تیتانیوم: ۵، ۷ و ۹ درصد وزنی) به MEA (غلظت ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) در دمای اتاق تحت هم‌زن مغناطیسی ثابت به مدت ۱ ساعت اضافه شد. MEA در این فرایند می‌تواند دو نقش اساسی ایفا می‌کند: نخست، با یون‌های V^{5+} کمپلکس تشکیل می‌دهد و مانع از آبکافت سریع یا رسوب‌گذاری زودهنگام وانادیوم

نانوکامپوزیتی آبرآبدوست TiO_2-SiO_2 ساختند. این لایه به روش غوطه وری روی شیشه ایجاد شد. فیلم نازک ساخته شده، ۹۵ درصد محلول متیلن بلو را در دو ساعت زیر نور فرابنفش تخریب کرد. زاویه تماس آب در این فیلم ۱۰ درجه بود. چن و همکارانش [۷]، فیلمی کامپوزیتی، آبرآبدوست و متخلخل ZnO/TiO_2 را روی زیرلایه شیشه‌ای با روش سل-ژل آماده کردند. عملکرد آبرآبدوستی این فیلم به اثر هم‌افزایی گروه‌های هیدروکسیل سطحی و ساختار متخلخل آن نسبت داده می‌شود. فعالیت فوتوکاتالیستی این فیلم کامپوزیتی نشان داد که ۷۸/۱ درصد از متیل اورانژ را تجزیه می‌کند، که این مقدار بیشتر از ۴۹/۳ درصد تجزیه شده توسط TiO_2 خالص است. اگرچه TiO_2 یک فوتوکاتالیست خوب برای نور فرابنفش است، اما باید در محدوده نور مرئی هم کار کند.

نور مرئی بیشتر انرژی خورشید را تأمین می‌کند. یکی از روش‌های بهبود TiO_2 ، آلیبدن آن با فلزها یا نافلزهای مختلف است [۸-۱۱]. وانادیوم خواص زیادی دارد. این فلز چگالی و نقطه ذوب بالایی دارد. وانادیوم حالت‌های اکسایش متغیری دارد. این فلز سختی را بالا می‌برد و دانه‌های ریز تولید می‌کند. در این مطالعه از وانادیوم استفاده شد. وانادیوم باعث حساسیت TiO_2 به نور مرئی می‌شود. این فلز اندازه ذرات TiO_2 را هم کوچکتر می‌کند. در نتیجه مساحت سطح بیشتر می‌شود. نرخ باز ترکیبی جفت الکترون/حفره کاهش می‌یابد و کارایی افزایش پیدا می‌کند [۱۲-۱۵]. ابری و همکاران [۱۶]، فیلم‌های نازک TiO_2 آلیبده شده با کربن را در فاز آنتاز به روش پاشش مغناطیسی با امواج رادیویی تولید کردند. در این پژوهش، اتم‌های کربن در جایگاه‌های اکسیژن قرار گرفتند و این جانشینی کربن باعث شد لایه جذب و یا شانه طیف TiO_2 به ناحیه طول موج‌های بالاتر منتقل شود. این تحقیق نشان داد که TiO_2 آلیبده شده با کربن در برابر نور مرئی واکنش‌پذیر است. آداک و همکاران [۱۷] موفق شدند پوشش $V-TiO_2/SiO_2$ را تهیه کنند که به طور هم‌زمان دارای خواص ضد بازتاب، خود تمیزشوندگی (آبرآبدوستی) و فعالیت فوتوکاتالیستی تحت تابش نور مرئی است و می‌تواند در پوشش شیشه‌ای پنل‌های خورشیدی، شیشه‌های خودرو و شیشه‌های ساختمانی کاربرد داشته باشد. از سوی دیگر، پلیمرهای اکریلیک آبی خواص آبدوستی خوبی دارند و سختی مطلوبی از خود به نمایش می‌گذارند. این پلیمرها غیرسمی هستند و در صنعت پوشش کاربرد زیادی دارند. رزین اکریلیک (Ac) یک رزین آبدوست است. این رزین از اکریلیک اسید، متاکریلیک اسید و مونومرهای مشابه ساخته می‌شود. ماهیت آبدوست رزین، عملکرد کلی پوشش را بهتر می‌کند. حضور رزین اکریلیک آبدوستی پوشش را افزایش می‌دهد. این ویژگی تشکیل لایه نازک آب را آسان می‌کند. رزین اکریلیک خاصیت خودتمیزشوندگی را بهبود می‌دهد. این رزین باعث پخش یکنواخت ذرات $V-TiO_2$ روی شیشه

تعیین ترشوندگی نمونه‌ها، زاویه تماس آب با دستگاه دیتا فیزیکس مدل آس‌ای ۱۵ پلاس اندازه‌گیری گردید. زاویه تماس آب برای هر نمونه، در حالت تاریکی و پس از تابش نور مرئی به مدت ۳۰ دقیقه، گزارش شد. ریخت نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی تسکن مدل میرا ۳ بررسی شد. عملکرد فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک در تخریب رنگ متیلن بلو (MB) تحت نور مرئی توسط طیف‌سنج فرابنفش-مرئی ترمو ساینٹیفیک اسپکترونیک مدل ۲۰۰ ای در طول موج ۶۶۸ نانومتر ارزیابی شد. برای این آزمایش‌ها، محلول آبی متیلن بلو با غلظت اولیه ۱۰^{-۵} مولار تهیه و فیلم‌های نازک پوشش داده در ۴۰ میلی‌لیتر محلول متیلن بلو در یک بشر غوطه‌ور شدند. نمونه‌ها برای ۷ ساعت تحت تابش با لامپ ال‌ای‌دی نور سفید خنثی (۷۰۰ میلی‌آمپر، ۳ ولت) با برند نیچیا و مدل sm503/D280-D320/L2-M1/R8000، NVSWE21AT استفاده شد. فاصله منبع نور تا سطح فوتوکاتالیست ۳ سانتی‌متر در نظر گرفته شد. شدت تابش واقعی در این فاصله با دستگاه لوکس متر اِکستک مدل اس‌دی‌ال ۴۷۰ اندازه‌گیری شد. توان واقعی تابشی برابر با ۷۹ mW/cm² است و نمودار طیف توان نشری نسبی این لامپ نیز در شکل ۱ ارائه شده که توزیع طول موج غالب، در محدوده نور مرئی را نشان می‌دهد.



شکل ۱. نمودار شدت نشر نسبی طیف نوری لامپ ال‌ای‌دی نور سفید خنثی (۷۰۰ میلی‌آمپر، ۳ ولت) با برند نیچیا استخراج شده از وبگاه رسمی شرکت سازنده.

تخریب فوتوکاتالیستی با نسبت غلظت نسبی (C_0/C_t) در طول زمان واکنش گزارش شد، که در آن C_0 غلظت اولیه متیلن بلو و C_t غلظت متیلن بلو در زمان نمونه‌برداری است. ثابت سرعت تخریب (k_{app}) با استفاده از الگوی سینتیک شبه مرتبه اول و شیب منحنی $\ln(C_0/C_t)$ محاسبه شد. سختی پوشش $Ac/V-TiO_2$ نیز به وسیله آزمون مداد (با استفاده از دستگاه مدرن پی‌پی‌اچ-آی و مداد 4H اندازه‌گیری و تصویرهای زاویه تماس آب ثبت شدند.

می‌شود، دوم، به دلیل ماهیت بازی ضعیف خود، pH موضعی محلول وانادیوم را کمی قلیایی نگه می‌دارد که این موضوع باعث افزایش حلالیت NH_4VO_3 و بهبود یکنواختی توزیع وانادیوم در شبکه TiO_2 می‌شود. در نهایت، این دو سل با هم مخلوط شده و به مدت ۲ ساعت هم‌زن مغناطیسی انجام شد. پس از ترکیب دو سل، محیط اسیدی غالب ناشی از هیدروکلریک اسید سبب می‌شود که pH نهایی سامانه در محدوده اسیدی $pH \approx 3$ باقی بماند. سپس محلول تهیه‌شده به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق نگهداری و سل حاصل در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۰ دقیقه حرارت داده شد [۱۷ و ۲۱].

۲-۳- تهیه پوشش‌ها و اعمال آن‌ها روی زیرلایه شیشه‌ای

برای آماده‌سازی پوشش، ۰/۰۰۲ گرم سدیم دوسیل سولفات به ۳۰ میلی‌لیتر آب بدون یون اضافه شد. مقدار ۰/۵۲ گرم از $V-TiO_2$ سنتز شده به محلول سدیم دوسیل سولفات اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد و به ۱۰ میلی‌لیتر رزین اکریلیک امولسیون میتنی بر آب اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه تحت تابش امواج فراصوت قرار گرفت. زیر لایه شیشه‌ای با ابعاد $2/4 \times 2/4$ سانتی‌متر به عنوان زیرلایه انتخاب و با اتانول و آب بدون یون به ترتیب و هر کدام به مدت ۵ دقیقه تحت تابش امواج فراصوت قرار گرفتند و سپس به مدت ۲۰ دقیقه در آن دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. سپس سل $Ac/V-TiO_2$ با روش غوطه‌وری روی بسترها اعمال شد. این فرآیند با دو مرحله غوطه‌وری، با سرعت ۲۰۰ میلی‌متر بر دقیقه و زاویه فرورفتن ۹۰ درجه انجام شد. مساحت هندسی برابر $2/4 \times 1/9$ سانتی‌متر مربع در معرض دید قرار گرفته و سایر بخش‌ها با نوارکپتون پوشانده شد. در هر مرحله، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در شرایط محیطی خشک شدند.

۲-۴- روش‌های شناسایی

طیف زیرقرمز تبدیل فوری نمونه‌ها در بازه ۶۰۰ تا 4000 cm^{-1} با استفاده از طیف‌سنج بروکر مدل ایکوییناکس تی ۵۵ ثبت شد. بررسی ساختار بلوری نمونه‌ها از طریق پراش پرتو ایکس و با دستگاه پاناتیکال ایکس‌پرت پرو اِپی‌دی انجام شد که از تابش $Cu K\alpha$ با طول موج $1/54060$ آنگستروم استفاده می‌کرد. طیف رامان با استفاده از دستگاه بروکر مدل سنترآ مجهز به عدد موج لیزری ۷۸۵ نانومتر ثبت شد. طیف‌سنجی عبوری با استفاده از طیف‌سنج فرابنفش-مرئی-زیرقرمز نزدیک آواسپک-۲۰۴۸-تی‌پی‌سی بررسی شد و همچنین انرژی شکاف نمونه‌ها از طیف عبور با استفاده از نمودار تاوک محاسبه گردید. زبری سطح نمونه‌های پوشش داده‌شده با میکروسکوپ نیروی اتمی بریسک ارزیابی شد و برای

می‌کند که نشان می‌دهد یون‌های وانادیم با موفقیت در شبکه بلوری TiO_2 آنتاز به صورت V^{4+} و یا V^{5+} جایگزین Ti^{4+} شده‌اند. با توجه به شعاع یونی V^{5+} (۰/۶۸ نانومتر) و V^{4+} (۰/۷۲ نانومتر)، شعاع یونی V^{4+} بسیار نزدیک به شعاع یونی Ti^{4+} (۰/۷۴ نانومتر) است و می‌توان گفت یون‌های V^{4+} راحت‌تر جایگزین یون‌های Ti^{4+} در شبکه بلوری TiO_2 می‌شوند و یون‌های V^{5+} برای تشکیل اکسیدهای V_2O_5 بر روی سطح TiO_2 مناسب‌تر هستند. متوسط اندازه بلورک‌ها که از طریق فرمول شرر از صفحه پراش (۱۰۱) آنتاز به دست آمد و نشان می‌دهد که اندازه بلورک‌های TiO_2 با افزایش غلظت وانادیوم ابتدا کاهش می‌یابد و سپس در نمونه ۹% V-TiO_2 دچار افزایش می‌شود (جدول ۱). افزایش غلظت وانادیم و حضور یون‌های V^{4+} در شبکه TiO_2 می‌تواند رشد بلوری TiO_2 را مهار کند. با این حال، در غلظت‌های بالای وانادیوم (۹٪)، روند کاهش اندازه ذرات معکوس شده و اندازه بلورها مجدداً افزایش می‌یابد. این افزایش اندازه می‌تواند ناشی از اشباع شبکه TiO_2 با یون‌های V^{4+} و آغاز تجمع یون‌های V^{5+} باشد که به صورت فاز ثانویه V_2O_5 در سطح یا مرز دانه‌ها تشکیل می‌شوند. این فاز ثانویه علاوه بر این‌که می‌تواند به عنوان مراکز جدید رشد بلوری عمل کند و منجر به رشد مجدد دانه‌های TiO_2 گردد، می‌تواند با کاهش نقص‌های پراکنده در ساختار، تشکیل بلورهای بزرگتر را تسهیل کند. همچنین، در این شرایط تجمع خوشه‌ای و ناهمگنی سطح تشدید می‌شود و موجب می‌گردد که اندازه میانگین ذرات افزایش یابد. شایان ذکر است که در الگوی پراش پرتو ایکس، پیک مشخصی مربوط به فاز V_2O_5 در نمونه ۹% V-TiO_2 مشاهده نشد. این موضوع می‌تواند به دلیل مقدار کم، بی‌شکلی یا پراکندگی نانو خوشه‌ای با اندازه بسیار کوچک این فاز باشد که در محدوده تشخیص پراش پرتو ایکس قرار نمی‌گیرد، اما با این حال می‌تواند اثر قابل‌توجهی بر ساختار و عملکرد فتوکاتالیستی داشته باشد. [۲۹ و ۲۸]. شکل ۲-ج، طیف رامان از TiO_2 و ۷% V-TiO_2 را نشان می‌دهد، در ابتدا، طیف رامان وجود فاز آنتاز TiO_2 را برای همه نمونه‌ها تایید کرد و همچنین پیک ارتعاشی وانادیوم مشاهده نشد که نشان می‌دهد که وانادیوم کاملاً پراکنده است و وانادیوم اکسید وجود ندارد. فاز آنتاز TiO_2 دارای شش حالت فعال رامان ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$) است. نوارهای E_g در ۱۴۴، ۱۹۶ و 638 cm^{-1} ظاهر شدند و نوار B_{1g} در 396 cm^{-1} و نوار ($A_{1g} + B_{1g}$) در 516 cm^{-1} ظاهر شدند. نوار مشاهده شده در 144 cm^{-1} که نوار غالب E_g در هر دو نمونه است، ارتعاش خمشی Ti-O را نشان می‌دهد. جابجایی اندکی که در موقعیت این پیک در نمونه ۷% V-TiO_2 ظاهر می‌شود می‌تواند مربوط به افزایش استحکام پیوند Ti-O که توسط یون‌های وانادیوم در نمونه ۷% V-TiO_2 ایجاد می‌شود، باشد [۳۰].

چسبندگی پوشش تهیه شده با استفاده از نوار چسب تیساً و تصویر زاویه تماس آب بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی نمونه‌های سنتز شده

شکل ۲-الف، نتایج آنالیز زیرقرمز را برای نمونه‌های TiO_2 و ۷% V-TiO_2 نشان می‌دهد. در نمونه TiO_2 ، نوار جذبی در حدود 3425 cm^{-1} ظاهر می‌شود که مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل TiO_2 است، همچنین نوار جذبی مشاهده شده در 1619 cm^{-1} مرتبط به حالت‌های خمشی Ti-OH می‌باشد. نوارهای ظاهر شده در ۶۲۸ و 1434 cm^{-1} نیز با ارتعاش‌های خمشی پیوندهای Ti-O-Ti مطابقت دارند. در طیف زیرقرمز نمونه ۷% V-TiO_2 ، هیچ ارتعاشی مربوط به NH_4VO_3 مشاهده نشد که نشان از حضور کامل و موفقیت آمیز وانادیوم در شبکه TiO_2 دارد. علاوه بر این، با افزودن وانادیوم به عنوان ناخالصی، یک جابجایی کوچک برای ارتعاش کششی Ti-O-Ti مشاهده شد. از سویی، نوار جذبی که در حدود 800 cm^{-1} در این نمونه ظاهر شد، می‌تواند به پیوندهای Ti-O-V مرتبط شود [۲۰-۱۸]. شکل ۲-ب، الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های TiO_2 و ۷% V-TiO_2 را نشان می‌دهد. نتایج مربوط به نمونه TiO_2 در تطابق با الگوی استاندارد TiO_2 (JCPDS (No-21-1272 است. پیک‌های مربوط به فاز آنتاز TiO_2 در ۲۰، ۲۶/۳، ۳۸، ۳۹، ۳۹/۵، ۴۸/۵، ۵۳/۹، ۵۵ و ۶۳ درجه مشاهده شد، که به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۰۱)، (۱۰۳)، (۰۰۴)، (۱۱۲)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱) و (۲۰۴) است. همچنین الگوی پراش برای نمونه‌های V-TiO_2 تنها حضور TiO_2 را در فاز آنتاز نشان می‌دهد و هیچ گونه فاز دیگری برای TiO_2 از جمله روتیل یا بروکیت در نمونه‌های تهیه شده مشاهده نشد [۲۵ و ۲۶]. همچنین در نمونه‌های V-TiO_2 ، پیک قابل توجهی که بتوان به اکسیدهای وانادیوم نسبت داد، دیده نشد، که نشان می‌دهد وانادیم به طور موفقیت آمیزی در شبکه بلوری TiO_2 آنتاز حضور دارد یا اکسیدهای وانادیوم بسیار کوچک، کاملاً روی سطح TiO_2 پراکنده شده‌اند [۲۷]. مقایسه پیک‌های پراش در نمونه‌های ۷% V-TiO_2 و ۵% V-TiO_2 غلظت وانادیم، پیک‌ها پهن‌تر می‌شوند و اندازه ذرات TiO_2 کاهش می‌یابد. هرچه اندازه ذرات کوچک‌تر باشد، نسبت سطح به حجم بالاتر است و سطح تماس بین آلاینده و کاتالیست، افزایش می‌یابد و کارایی فتوکاتالیستی متناسب با آن بالا می‌رود. همچنین، با افزایش غلظت وانادیم، موقعیت پیک‌ها به خصوص پیک شاخص مرتبط به صفحه بلوری (۱۰۱) به سمت زاویه ۲۰ بزرگتر جابجایی پیدا

در شبکه بلوری TiO_2 جایگزین Ti^{4+} می‌شوند. این جانشینی منجر به ایجاد سطوح انرژی میانی در داخل شکاف نوار TiO_2 می‌شود که جذب نور مرئی را افزایش و شکاف نوار ظاهری را کاهش می‌دهد. این در حالیست که به دلیل محدود بودن ظرفیت جانشینی شبکه TiO_2 برای پذیرش یون‌های وانادیم و اشباع شبکه، در غلظت‌های بالا (مانند ۹ درصد وزنی)، بخشی از یون‌های V^{5+} نمی‌توانند در شبکه بلوری حل شوند. این یون‌ها به صورت فاز ثانویه V_2O_5 یا خوشه‌های نانومتری وانادیوم اکسید روی سطح یا در مرز دانه‌ها تشکیل می‌شوند. درصد یون‌های وانادیم که در شبکه جانشین Ti^{4+} شده‌اند، نسبت به غلظت‌های پایین‌تر کاهش می‌یابد. در نتیجه تعداد سطوح انرژی میانی مفید در شکاف نوار TiO_2 کمتر می‌شود. بنابراین، بخشی از اثر کاهش شکاف نوار که در غلظت‌های پایین‌تر مشاهده می‌شود، در این غلظت بالا کم رنگ تر می‌شود. هرچند V_2O_5 به تنهایی شکاف نوار کوچکتری نسبت به TiO_2 دارد، اما در این حالت، V_2O_5 به صورت جزایر کوچک، جدا از شبکه بلوری اصلی TiO_2 شکل می‌گیرد. این خوشه‌های نامنظم، اتصال الکترونی مؤثر با TiO_2 ایجاد نمی‌کنند. بنابراین اثر مطلوب انتقال بار بین TiO_2 و V_2O_5 به‌طور مؤثر رخ نمی‌دهد و این خوشه‌های V_2O_5 به‌عنوان مراکز بازترکیب سطحی عمل می‌کنند و انتقال بار در این مراکز ناکامل بوده و به‌جای جذب نور مؤثر، الکترون-حفره دوباره بازترکیب می‌شوند. این اثر ناهمگنی ساختاری می‌تواند در محاسبه شکاف نوار، باعث افزایش آن شود [۳۱]. برای بررسی زبری سطح، از تصویرهای میکروسکوپ نیروی اتمی بهره گرفته شد. در شکل ۴، تصویرهای میکروسکوپ نیروی اتمی سهمیدی از نمونه‌های TiO_2 ، $(5-9\%)V-TiO_2$ و $Ac/7\%V-TiO_2$ نشان داده شده است. متوسط زبری (R_a) و زبری ریشه میانگین مربعات (R_q) نمونه‌ها در جدول ۱ آورده شده است. نتایج میکروسکوپ نیروی اتمی نشان می‌دهد مقدار متوسط زبری برای TiO_2 ، $5\% V-TiO_2$ ، $7\% V-TiO_2$ ، $9\% V-TiO_2$ و $Ac/7\%V-TiO_2$ به ترتیب ۱۶۱/۲، ۶۴/۸۲، ۹۶/۶۹ و ۴۱/۳۹ نانومتر هستند. این کاهش زبری سطح در نمونه‌های سنتز شده، نشان‌دهنده کاهش اندازه بلوری TiO_2 در حضور وانادیوم است، که پیش‌تر با کمک الگوی پراش پرتو ایکس تأیید شد. همچنین، بیانگر بهبود یکنواختی ریخت سطح پوشش‌هاست. لازم به ذکر است که در غلظت بالای وانادیوم (۹٪)، روند کاهش زبری سطح نیز معکوس شده و زبری سطح نمونه $9\%V-TiO_2$ نسبت به نمونه $7\%V-TiO_2$ افزایش یافته است. این افزایش زبری ناشی از تجمع خوشه‌ای، تشکیل فازهای ثانویه و تغییرات ریختی سطح است [۳۲ و ۳۳]. از میان سنجه‌های به‌دست‌آمده، R_a به عنوان شاخص اصلی ارزیابی ناهمواری سطح در تحلیل‌ها ملاک قرار گرفت،

شکل ۳-الف قابلیت عبور زیر لایه شیشه‌ای بدون پوشش و همچنین با پوشش‌های TiO_2 ، $(5-9\%)V-TiO_2$ و $Ac/7\%V-TiO_2$ را نشان می‌دهد. زیر لایه شیشه‌ای بدون پوشش تقریباً ۴ درصد گذرنده‌ی بالاتری نسبت به پوشش TiO_2 نشان می‌دهد. با این حال، پوشش‌های آمیزه $V-TiO_2$ ، عبور کاهش یافته‌ای را نسبت به TiO_2 تجربه می‌کنند، که در درجه اول به حساسیت نوری آن‌ها در ناحیه مرئی نسبت داده می‌شود، که مربوط به کاهش شکاف انرژی در نمونه‌های $V-TiO_2$ و افزایش جذب نور توسط آمیزه است. با وجود این کاهش، تمام سطوح پوشش داده‌شده کیفیت زیبایی را حفظ می‌کنند. شکل ۳-ب طیف جذبی لایه‌های نازک تهیه‌شده را نشان می‌دهد که در آنها برای تمام نمونه‌های آلاینده‌شده با وانادیوم، لبه جذب TiO_2 به سمت طول موج‌های بلندتر منتقل شده است. انرژی شکاف لایه‌های نازک تهیه شده با استفاده از معادله تاوک (معادله ۱) محاسبه گردید:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

که در این معادله، A یک ثابت بدون بعد است، α ضریب جذب، E_g انرژی شکاف و $h\nu$ انرژی فوتون است. علاوه بر این، مقدار n سنجه توانی است که ماهیت انتقال‌های الکترونی بین نوار ظرفیت و نوار هدایت را نشان می‌دهد. ضریب جذب α از روی داده‌های طیف عبور نوری و بر اساس رابطه زیر محاسبه شده است:

$$\frac{\ln T(\lambda)}{d} = \alpha(\lambda) \quad (2)$$

که در آن، $\alpha(\lambda)$ ضریب جذب در طول‌موج λ ، $T(\lambda)$ عبور نور و d ضخامت لایه نازک است که با استفاده از روش پوش از روی فریبج‌های تداخلی به صورت زیر محاسبه شده است:

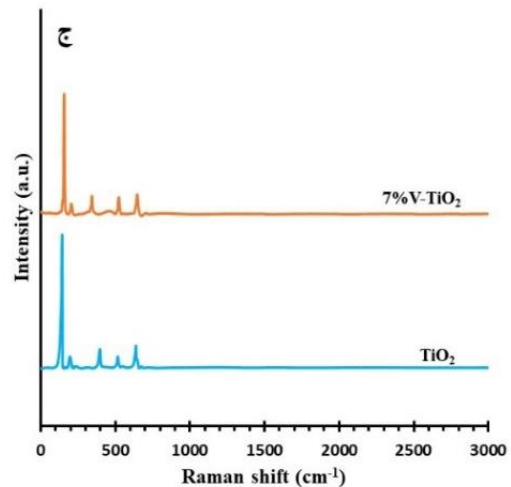
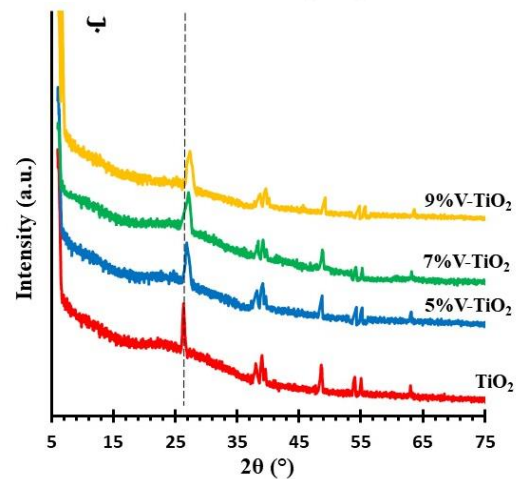
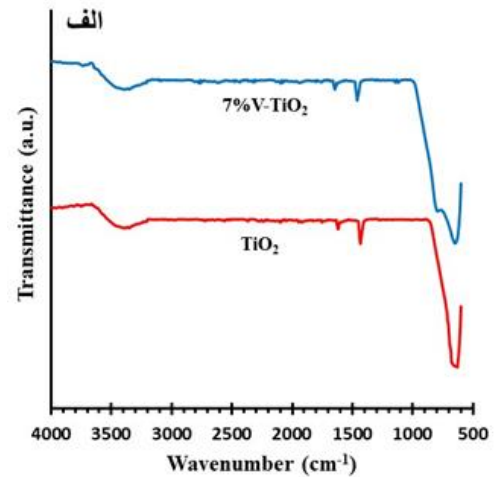
$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_2 n_1 - \lambda_1 n_2)} \quad (3)$$

در این رابطه، λ_1 و λ_2 دو قله یا دره متوالی در نمودار عبور نور است و n_1 و n_2 به ترتیب ضریب شکست در این طول موج‌ها است. در این مطالعه، مقدار $n=2$ انتخاب شده است. این انتخاب سبب می‌شود رابطه تاوک در محدوده انرژی نزدیک به شکاف انرژی خطی شود و برآورد دقیق انرژی شکاف از طریق برون‌یابی امکان‌پذیر باشد. بر اساس این نمودارها، انرژی شکاف نمونه‌های TiO_2 ، $5\% V-TiO_2$ ، $7\% V-TiO_2$ ، $9\% V-TiO_2$ و $Ac/7\%V-TiO_2$ به ترتیب حدود ۳، ۲/۷۶، ۲/۷۰، ۲/۷۲ و ۲/۶۹ الکترون‌ولت برآورد شد. در غلظت‌های پایین وانادیوم، یون‌های V^{4+} و V^{5+} به صورت آلاینده جانشین

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی از نمونه های TiO_2 ، $7\% \text{V-TiO}_2$ و $\text{Ac}/7\% \text{V-TiO}_2$ در شکل ۵ آورده شده است. در شکل ۵-الف، تصویر شیشه پوشش داده شده با TiO_2 را مشاهده می کنید. با افزودن وانادیوم، کاهش قابل توجهی در اندازه دانه های TiO_2 مشاهده می شود (شکل ۵-ب) که این مشاهدات با نتایج پراش پراش پرتو ایکس نیز مطابقت دارد. شکل ۵-ج، مربوط به شیشه پوشش داده شده با $\text{Ac}/7\% \text{V-TiO}_2$ است، که بیانگر پخش یکنواخت ذرات V-TiO_2 در ماتریس اکریلیک می باشد. میزان ترشوندگی سطوح تهیه شده با اندازه گیری زاویه تماس آب در تاریکی و پس از تابش نور مرئی به مدت ۳۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر زاویه تماس آب (جدول ۲) تفاوت های قابل توجهی را بین زیر لایه شیشه ای بدون پوشش و همراه با پوشش TiO_2 ، $7\% \text{V-TiO}_2$ و $\text{Ac}/7\% \text{V-TiO}_2$ نشان می دهد. شیشه های پوشش داده شده با TiO_2 در مقایسه با شیشه بدون پوشش، خواص آبدوستی افزایش یافته ای از خود نشان می دهند. این بهبود را می توان به وجود پوشش TiO_2 نسبت داد که زبری سطح شیشه را افزایش می دهد. همچنین، همان طور که در تجزیه و تحلیل طیف زیرقرمز مشاهده شد، پوشش TiO_2 می تواند با افزایش گروه های هیدروکسیل سطحی، جذب آب را بهبود بخشد.

علاوه بر این، وجود وانادیم رشد بلورهای TiO_2 را مهار می کند و زبری شیشه پوشش داده شده V-TiO_2 را در مقایسه با شیشه پوشش داده شده TiO_2 کاهش می دهد. در نتیجه، خاصیت آب دوستی شیشه با پوشش V-TiO_2 کمتر از شیشه پوشش داده شده TiO_2 است. در واقع با کاهش زبری سطح، آبریزی سطح افزایش می یابد. با این حال، زاویه تماس آب روی پوشش V-TiO_2 به طور قابل توجهی پس از تابش نور مرئی کاهش می یابد، که نشان می دهد که لایه جذب پوشش V-TiO_2 از ناحیه فرابنفش برای TiO_2 خالص به ناحیه مرئی پس از آلابیدن با وانادیم تغییر می کند. در واقع، اصلاح TiO_2 با وانادیم منجر به تولید سطوح انرژی جدید بین نوار هدایت و نوار ظرفیت در TiO_2 می شود و این باعث تغییر جذب نور و آبدوستی به سمت ناحیه نور مرئی می شود [۷۸ و ۷۹]. همچنین، زاویه تماس آب سطح $\text{Ac}/7\% \text{V-TiO}_2$ ، به دلیل حضور رزین اکریلیک آبدوست، بیشتر کاهش می یابد. زیر لایه شیشه ای با پوشش $\text{Ac}/7\% \text{V-TiO}_2$ آبدوستی عالی با زاویه تماس قطره آب ۱۱/۶ درجه از خود نشان می دهد و آب را مانند یک لایه فیلم پخش می کند.

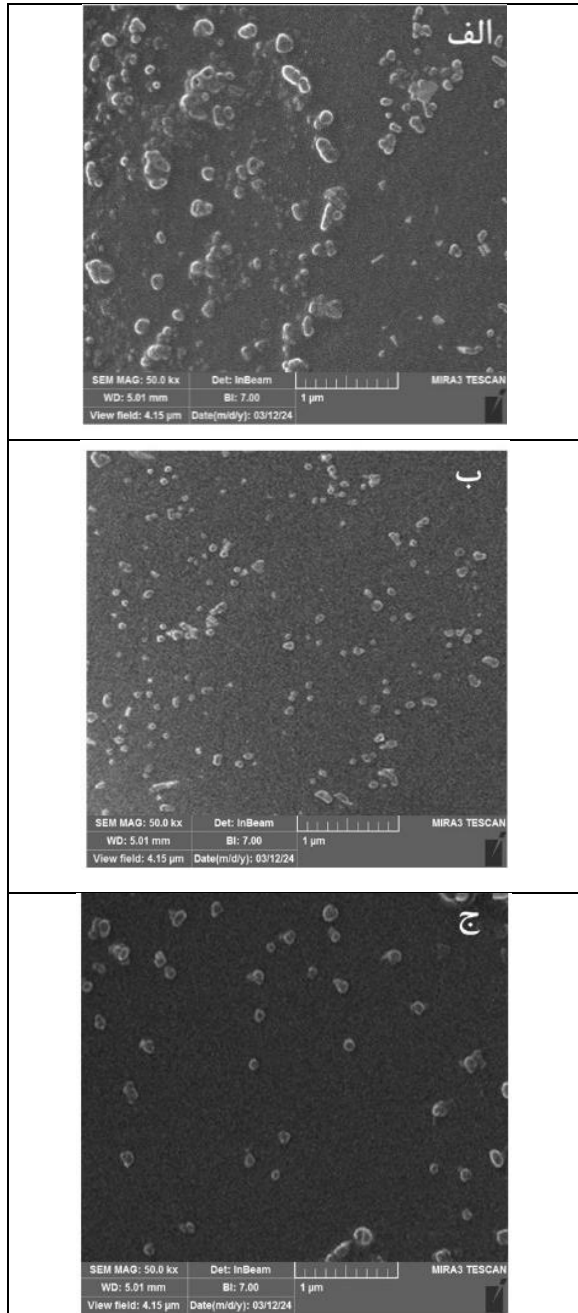
زیرا R_a سنجهای متداول برای بیان روند کلی تغییرات زبری سطح است و حساسیت کمتری به پیک های موضعی شدید دارد. شاخص R_q نیز به عنوان مقدار مکمل، اطلاعات دقیق تری از نوسانات سطح ارائه می کند.



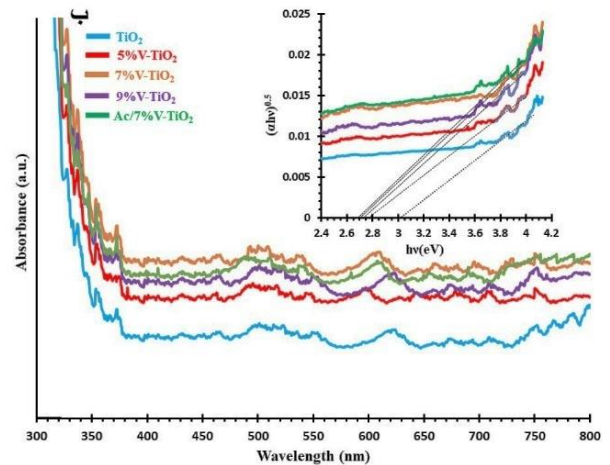
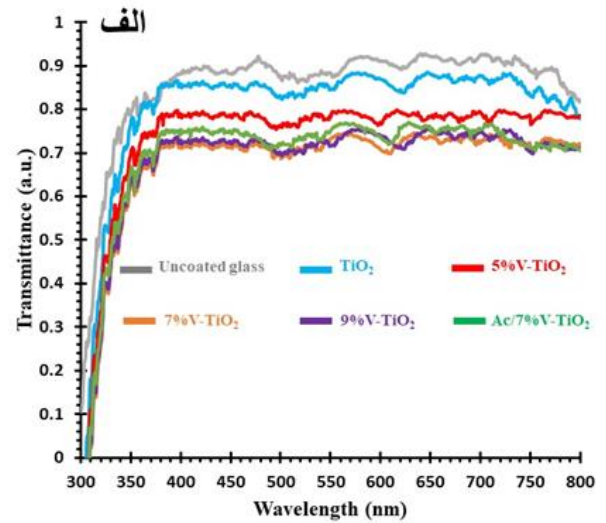
شکل ۲. الف) طیف زیرقرمز، ب) الگوهای پراش پرتو ایکس و ج) طیف رامان نمونه های تهیه شده.

جدول ۱. اندازه بلوری و زبری سطح نمونه‌های تهیه شده

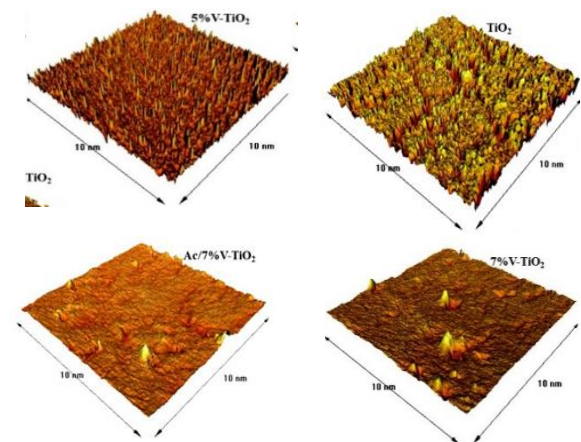
نمونه	اندازه بلوری (nm)	R_a (nm)	R_q (μm)
TiO_2	۱۶/۸	۴۳۵/۹	۴/۴۲۴
5%V-TiO ₂	۱۲/۱	۱۶۱/۲	۱/۶۳۶
7%V-TiO ₂	۷/۶	۶۴/۸۲	۰/۶۵۷
9%V-TiO ₂	۹/۸	۹۶/۶۹	۰/۹۸۱
Ac/7%V-TiO ₂	۷/۶	۴۱/۳۹	۰/۴۱۷



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از: الف) زیر لایه شیشه‌ای با پوشش TiO_2 ، ب) 7% V-TiO₂ و ج) Ac/7% V-TiO₂



شکل ۳. الف) طیف عبور نوری و ب) جذب زیر لایه شیشه‌ای با پوشش‌های تهیه شده.





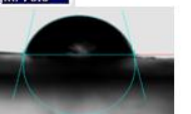
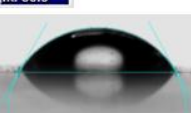

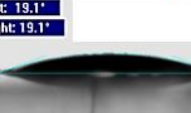


شکل ۴. تصاویرهای میکروسکوپ نیروی اتمی سه بعدی از نمونه‌های تهیه شده.

۳-۲- بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی

به منظور مطالعه خواص فوتوکاتالیستی پوشش‌های تهیه شده، توانایی نمونه‌ها در تخریب نوری رنگ MB به عنوان نماینده‌ای از آلاینده‌های آلی تحت نور مرئی بررسی شد.

جدول ۲. میزان زاویه تماس قطره آب بر روی نمونه‌ها قبل و بعد از تابش دهی

نمونه	نور
ژیرلایه شیشه	 <p>CA left: 77.2° CA right: 76.7°</p>
TiO ₂	 <p>CA left: 54.9° CA right: 55.0°</p>
7%V-TiO ₂	 <p>CA left: 32.1° CA right: 32.1°</p>
Ac/7%V-TiO ₂	 <p>CA left: 18.9° CA right: 14.7°</p>
نمونه	تاریکی
ژیرلایه شیشه	 <p>CA left: 77.2° CA right: 76.6°</p>
TiO ₂	 <p>CA left: 59.6° CA right: 60.9°</p>
7%V-TiO ₂	 <p>CA left: 61.2° CA right: 63.0°</p>
Ac/7%V-TiO ₂	 <p>CA left: 19.1° CA right: 19.1°</p>

ابتدا نمونه‌ها در محلول آبی MB در تاریکی غوطه ور شدند و پس از ۳۰ دقیقه به حالت جذب تعادلی رسیدند. لازم به ذکر است که جذب آلاینده در تمامی نمونه‌ها ناچیز و زیر ۵ درصد بود. از این رو، نتایج تخریب نوری به صورت مستقیم و بدون اعمال نرمال سازی نسبت به جذب اولیه گزارش شده‌اند. شیشه بدون پوشش تحت تابش نور مرئی تغییری را در محلول MB ایجاد نکرد که نشان می‌دهد شیشه بدون پوشش در حضور نور باعث تخریب MB نمی‌شوند. همان طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، میزان تخریب نوری MB پس از ۷ ساعت تابش نور مرئی به ترتیب حدود ۸ درصد برای TiO₂، ۳۹ درصد برای 5%V-TiO₂، ۶۵ درصد برای 7%V-TiO₂، ۵۳ درصد برای 9%V-TiO₂ و ۶۸ درصد برای Ac/7%V-TiO₂ بود.

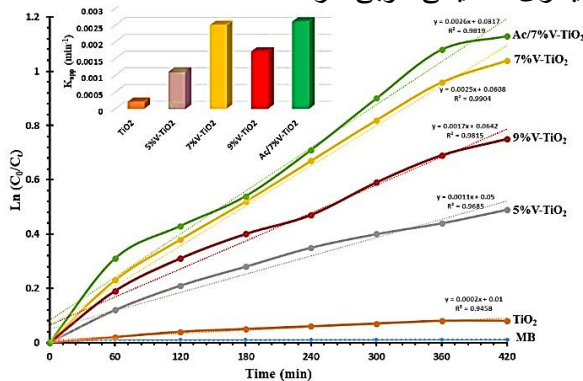
بر اساس نتایج، بازده تخریب نوری MB با افزایش غلظت آلاینده وانادیوم بالا رفته و سپس با عبور از یک مقدار بهینه کاهش یافته است. فوتوکاتالیست V-TiO₂ فعالیت بیشتری نسبت به TiO₂ خالص تحت تابش نور مرئی نشان می‌دهد. این بهبود به دلیل افزایش جذب نور مرئی در نتیجه کاهش در شکاف انرژی است. در واقع، ناخالصی‌های وانادیوم به شکل یون‌های V⁴⁺ و V⁵⁺ هستند و یون‌های V⁴⁺ می‌توانند با یون‌های Ti⁴⁺ در TiO₂ جایگزین شوند تا سطوح ناخالصی زیرنوار هدایت در TiO₂ تولید شود. گونه‌های V⁵⁺ می‌توانند الکترون‌های تولید شده ناشی از برانگیختگی نوری را به دام بیندازند و حفره‌هایی در نوار ظرفیت TiO₂ باقی بگذارند که منجر به کاهش نرخ بازترکیبی جفت‌های الکترون/حفره می‌شود. الکترون‌های القا شده نوری با مولکول‌های O₂ جذب شده روی سطح TiO₂ واکنش می‌دهند تا رادیکال‌های سوپراکسید (O₂⁻) را تشکیل دهند و حفره‌های موجود در نوار ظرفیت با H₂O واکنش می‌دهند تا رادیکال [•]OH تولید کنند. بنابراین، آلاینده‌های آلی جذب شده بر روی سطوح فعال فوتوکاتالیست می‌توانند توسط عوامل اکسندگی قوی کشته شده در بالا تخریب و به CO₂ و H₂O تبدیل شوند. در نتیجه، مساحت سطح بالاتر نمونه V-TiO₂ که ناشی از کاهش اندازه ذرات TiO₂ است و شکاف انرژی کمتر و کاهش نرخ بازترکیبی جفت‌های الکترون/حفره همگی می‌تواند عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش‌های V-TiO₂ را در مقایسه با TiO₂ بهبود بخشد. با این حال، فعالیت فوتوکاتالیستی V-TiO₂ زمانی که غلظت وانادیوم بیش از ۷ درصد باشد، کاهش یافت، که نشان می‌دهد که در غلظت وانادیوم بالا، V₂O₅ به عنوان مراکز برای افزایش نرخ بازترکیبی عمل می‌کند و منجر به کاهش عملکرد فوتوکاتالیستی TiO₂ آلاینده‌شده با وانادیوم می‌شود. همچنین، حضور رزین اکریلیک باعث افزایش آبدوستی پوشش و پخش همگن ذرات می‌شود که باعث می‌شود فعالیت فوتوکاتالیستی

۳-۵- پایداری مکانیکی پوشش آماده شده

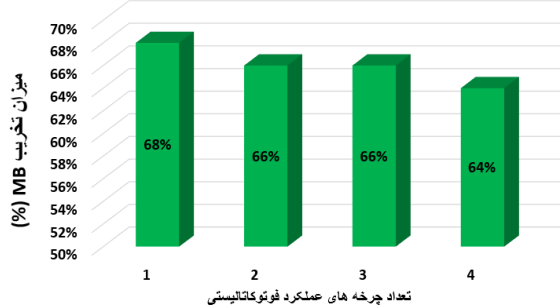
پایداری مکانیکی پوشش $Ac/7\% V-TiO_2$ روی زیر لایه شیشه‌ای یک سنجه مهم برای حفظ آبدوستی این پوشش است. در واقع، پایداری خوب پوشش $Ac/7\% V-TiO_2$ پیش نیاز استفاده از این پوشش آبدوست در محیط است. آزمون سختی مداد بر روی سطح پوشش آبدوست $Ac/7\% V-TiO_2$ به منظور بررسی دوام انجام شد. شکل ۹ تغییرات مقادیر زاویه تماس آب را پس از این آزمایش نشان می‌دهد که می‌تواند خراش مداد H_4 را تحمل کند و مقادیر زاویه تماس آب کاهش قابل توجهی نیابد.

۳-۶- ارزیابی چسبندگی پوشش آماده شده

چسبندگی پوشش $Ac/7\% V-TiO_2$ با استفاده از تست نوار چسب بررسی شد. آزمون چسبندگی نوار چسب با زاویه ۹۰ درجه و قدرت چسبندگی ۴ نیوتن بر متر و سرعت کندن حدود ۲ میلی‌متر بر ثانیه، انجام شد. برای حذف هوای محبوس داخل پوشش، نوار به آرامی روی سطح کشیده و به آرامی فشار داده شد. بعد از ۱۰ بار تکرار آزمون، همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، پوشش همچنان خاصیت آبدوستی خود را حفظ کرده است. این موضوع نشان‌دهنده چسبندگی قوی پوشش $Ac/7\% V-TiO_2$ به زیرلایه شیشه‌ای است. نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که این پوشش چسبندگی عالی و پایداری مکانیکی خوبی دارد.



شکل ۶. نمودار $\ln(C_0/C_1)$ برحسب زمان و آیکونوگرافی ثابت سرعت تخریب نوری MB نمونه‌ها در نور مرئی.



شکل ۷. چرخه استفاده مجدد از نمونه $Ac/7\% V-TiO_2$.

پوشش $Ac/7\% V-TiO_2$ حفظ شود [۳۴-۳۶].

۳-۳- قابلیت استفاده مجدد پوشش تهیه شده

برای بررسی قابلیت استفاده مجدد پوشش $Ac/7\% V-TiO_2$ تهیه شده بر روی شیشه، آزمایش‌های بازیابی در چهار چرخه‌ی متوالی انجام شد تا پایداری پوشش تهیه شده در تخریب MB تحت تابش نور مرئی سنجیده شود. پس از هر بار آزمایش، نمونه از محلول جدا و با آب مقطر شست‌وشو داده شد. نتایج نشان دادند که بازده تخریب، کاهش اندکی داشته و از ۶۸ درصد در اولین چرخه به ۶۴ درصد در چرخه‌ی چهارم رسیده است (شکل ۷). این افت جزئی، می‌تواند به دلیل از دست رفتن نقاط فعال در اثر رسوب یا تجمع ذرات طی استفاده‌ی مکرر باشد. با این حال، با توجه به ناچیز بودن این کاهش عملکرد، می‌توان پوشش $Ac/7\% V-TiO_2$ تهیه‌شده را در طول فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی پایدار و فعال در نظر گرفت.

۳-۴- قابلیت خود تمیزشوندگی

قطره‌های آب چسبندگی بین شیشه و گرد و غبار را کاهش می‌دهد، بنابراین قطره‌های آب می‌توانند نقش اصلی را در روانکاری سطح بین آنها ایفا کنند. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، میل ترکیبی لایه شیشه‌ای بدون پوشش با گرد و غبار بسیار بیشتر از میل ترکیبی آن با آب است. با این حال، به دلیل جذب قوی بین قطره‌های آب و سطوح پوشش، آب تمایل دارد به داخل گرد و غبار نفوذ کند و روی سطح شیشه با پوشش $Ac/7\% V-TiO_2$ کامل پخش شود و یک لایه نازک فیلم آب تشکیل دهد و گرد و غبار را از سطح شیشه جدا کند. همچنین، وجود رزین اکریلیک باعث افزایش آبدوستی سطح و به دنبال آن بهبود فعالیت خود تمیز شونده‌ی سطح می‌شود. برای ارزیابی کمی، مقدار ۷۰ میلی‌گرم گرد و خاک خشک روی هر طرف سطح شیشه‌ای (یک طرف بدون پوشش و یک طرف با پوشش $Ac/7\% V-TiO_2$) ریخته شد. سپس ۱۰ قطره محلول متیلان بلو روی هر طرف سطح شیشه‌ای اضافه گردید و پس از خشک شدن، گرد و غبار باقی‌مانده در هر طرف سطح با کمک قلم مویی با دقت جمع‌آوری و توزین گردید. نتایج نشان داد که در سطح دارای پوشش، تنها ۴ میلی‌گرم گرد و غبار باقی‌مانده است، که نشان‌دهنده کاهش ۹۴/۳ درصد آلودگی سطحی است. این در حالی است که سطح بدون پوشش ۶۱ میلی‌گرم گرد غبار باقی مانده است. این داده کمی، عملکرد بسیار مؤثر پوشش را در حذف گرد و غبار و خاصیت خودتمیزشوندگی آن نشان می‌دهد. در حالیکه سطح بدون پوشش، پس از همان فرآیند، میزان قابل توجهی از آلودگی را حفظ کرده است، که مؤید عملکرد مؤثر پوشش در افزایش پاک شونده‌ی سطح شیشه‌ای است.

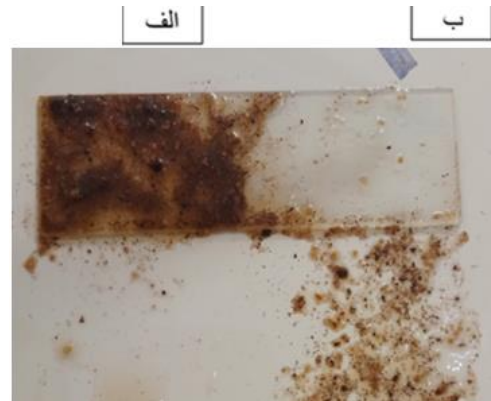
تیتانیوم دی‌اکسید آلاینده شده با وانادیوم، به روش غوطه‌وری بر روی بستر شیشه‌ای تهیه شد. نتایج نشان داد که آلاینده‌سازی TiO_2 با وانادیوم، کارایی فوتوکاتالیستی قابل توجهی را در تخریب آلاینده‌هایی نظیر متیلن بلو تحت تابش نور مرئی فراهم می‌آورد. در این ساختار، هر دو گونه‌ی V^{4+} و V^{5+} همزیستی داشته و تأثیر بسزایی بر عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش دارند. یون‌های V^{4+} جایگزین Ti^{4+} در شبکه‌ی TiO_2 شده و موجب افزایش جذب نور مرئی می‌شوند، درحالی که گونه‌های V^{5+} به صورت V_2O_5 بر سطح ذرات TiO_2 قرار گرفته و با بهبود جداسازی الکترون-حفره، انتقال مؤثر الکترون به سمت مولکول‌های اکسیژن جذب‌شده را تسهیل کرده و در نتیجه گونه‌های فعال $\text{O}_2^{\cdot-}$ تولید می‌کنند. نتایج تجربی نشان داد که میزان تخریب نوری متیلن بلو در $7\% \text{V-TiO}_2$ حدود $6/9$ برابر بیشتر از TiO_2 خالص است. علاوه بر این، پوشش $7\% \text{V-TiO}_2$ توانست طی ۴۵۰ دقیقه، ۶۸ درصد از آلاینده‌ی MB را تحت تابش نور مرئی تخریب کند. این یافته‌ها نشان می‌دهند که پوشش‌های $7\% \text{V-TiO}_2$ نه تنها قابلیت تخریب آلاینده‌ها را در نور مرئی دارند، بلکه از ویژگی‌های آبدوستی و خواص مکانیکی مطلوبی نیز برخوردارند. بنابراین، این پوشش‌ها گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای خودتمیزشوندگی در سطوح شفاف و شیشه‌ای محسوب می‌شوند.

*عهده‌دار مکاتبات

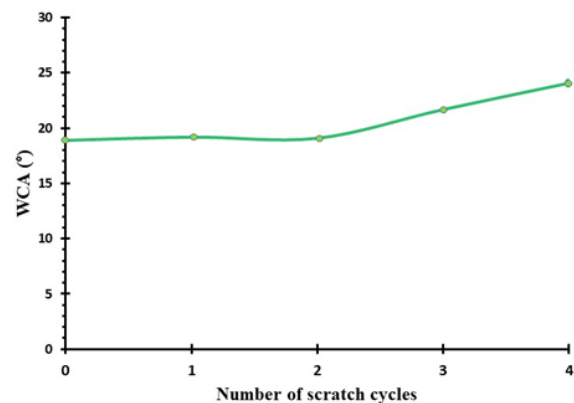
نشانی: ایران، تهران، دانشگاه خوارزمی، دانشکده شیمی، گروه شیمی معدنی. پیام نگار: reyhanehkaveh@khu.ac.ir

مراجع

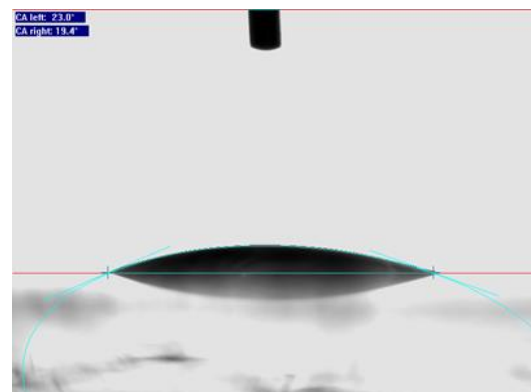
- [1] F. Fresno, M. U. González, L. Martínez and et al., Adv. Sustain. Syst. **5**, 2100071 (2021).
- [2] M. Mokhtari, R. Kaveh, M. Bagherzadeh and et al., ACS Appl. Mater. Interfaces. **12**, 29671 (2020).
- [3] R. Wang, Y. Zhong, R. He and et al., Adv. Sustain. Syst. **6**, 2100497 (2022).
- [4] A. Lee, J. A. Libera, R. Z. Waldman and et al., Adv. Sustain. Syst. **1**, 1600041 (2017).
- [5] C. Lin, Y. Chen, P. Hsu and et al., Adv. Sustain. Syst. **7**, 2300230 (2023).
- [6] C. H. Kwon, J. H. Kim, I. S. Jung and et al., Ceram. Int. **29**, 851 (2003).
- [7] Y. Chen, C. Zhang, W. Huang and et al., Surf. Coat. Technol. **258**, 531 (2014).
- [8] R. Kaveh, H. Alijani, J. Asian Ceram. Soc. **9**, 343 (2021).
- [9] M. Mokhtarifar, D. Trung Nguyen, M. Sakar and et al., J. Environ. Chem. Eng. **10**, 106891 (2022).
- [10] H. Moradi, A. Eshaghi, S. R. Hosseini and et al., Ultrason. Sonochem. **32**, 314 (2016).
- [11] S. Cravanzola, F. Cesano, F. Gaziano and et al., Catalysts, **7**, 214 (2017).



شکل ۸. فرآیند تمیزکردن گرد و غبار روی سطح شیشه (الف) بدون پوشش و (ب) با پوشش $7\% \text{V-TiO}_2$.



شکل ۹. مقادیر زاویه تماس آب پوشش $7\% \text{V-TiO}_2$ پس از آزمون خراش ممداد.



شکل ۱۰. میزان زاویه تماس قطره آب نمونه پوشش $7\% \text{V-TiO}_2$ بعد از آزمون چسبندگی.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، یک پوشش شفاف کامپوزیتی بر پایه رزین اکریلیک با ویژگی‌های آبدوستی، خاصیت فوتوکاتالیستی و قابلیت خود تمیزشوندگی، حاوی نانوذرات

- [12] R. Asahi, T. Morikawa, H. Irie and et al., *Chem. Rev.* **114**, 9824 (2014).
- [13] H. Liu, Y. Wu, J. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 1757 (2011).
- [14] S. Yusub, T. Narendrudu, S. Suresh and et al., *J. Mol. Struct.* **1076**, 136 (2014).
- [15] T. Hirao, *J. Chem. Rev.* **97**, 2707 (1997).
- [16] H. Irie, S. Washizuka, K. Hashimoto, *Thin Solid Films.* **510**, 21 (2006).
- [17] D. Adak, S. Ghosh, P. Chakrabarty and et al., *Sol. Energy.* **155**, 410 (2017).
- [18] R. Mahdavi, S. S. Ashraf Talesh, *J. Dispers. Sci Technol.* **43**, 188 (2020).
- [19] Q. Yong, C. Liang, *Polymers* **11**, 322 (2019).
- [20] J. Ou, M. Zhang, H. Liu and et al., *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, 41707 (2015).
- [21] R. Jaiswal, N. Patel, D. C. Kothari and et al., *Appl. Catal. B.* **126**, 47 (2012).
- [22] X. Yang, F. Ma, K. Li and et al., *J. Hazard. Mater.*, **175**, 429 (2010).
- [23] A. Vittadini, M. Casarin, M. Sambri and et al., *J. Phys. Chem. B.* **109**, 21766 (2005).
- [24] S. S. Sambaza, A. Maity, K. Pillay, *ACS Omega*, **5**, 29642 (2020).
- [25] H. Liu, Y. Wu, J. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 1757 (2011).
- [26] V. Luca, S. Thomson, R. F. Howe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 2195 (1997).
- [27] B. Choudhury, B. Borah, A. Choudhury, *Mater. Sci. Eng. B* **178**, 239 (2013).
- [28] D. Mitoraj, H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9975 (2008).
- [29] W. Xue, G. Zhang, X. Xu and et al., *Chem. Eng. J.*, **167**, 397 (2011).
- [30] Z. Zhang, C. Shao, L. Zhang and et al., *Colloid Interface Sci.*, **351**, 57 (2010).
- [31] Y. Wang, Y. R. Su, L. Qiao and et al., *Nanotech.* **22**, 225702 (2011).
- [32] T. C. Paul, J. Podder, M. H. Babu, *J. Surf. Interface* **2**, 100725 (2020).
- [33] M. Mokhtarimehr, M. Pakshir, A. Eshaghi and et al., *Thin Solid Films*, **532**, 123 (2013).
- [34] R. Jaiswal, N. Patel, D. C. Kothari and et al., *Appl. Catal. B.*, **126**, 47 (2012).
- [35] M. Bagherzadeh, R. Kaveh, *J. Photochem. Photobiol A.*, **359**, 11 (2018).
- [36] Z. Y. Deng, W. Wang, L. H. Mao and et al., *J. Mater. Chem. A*, **2**, 4178 (2014).