



بررسی اثر استیک اسید بر بازده سنتز نانوذرات TiO_2 به روش سل-ژل و بررسی ویژگی فتوکاتالیستی آن در تهیه سطوح خودتمیزشونده

زهرا سیار | جواد رهبر شهروزی* | علی اکبر بابالو*

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

چکیده: در این پژوهش، به منظور تولید پوشش‌های نانوساختار خودتمیزشونده، ابتدا سل پایدار TiO_2 با استفاده از استیک اسید به عنوان بهبود دهنده تهیه شد. پس از سنتز سل‌ها خصوصیات و ویژگیهای ساختاری آن تعیین شد. نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو X نشان می‌دهد که نمونه‌های سنتز شده فاز آاناتاز بوده و ابعاد بلورهای سازنده آن‌ها، ۲۲-۱۰ nm است. همچنین، سطح ویژه نمونه سنتز شده با نیتریک اسید معادل $93.65 \text{ m}^2/\text{g}$ اندازه‌گیری شد. بنابراین، استفاده از استیک اسید به منظور افزایش بازده سنتز و ژلی شدن که از لحاظ بازده صنعتی مقرون به صرفه‌تر است، نتایج خوبی در پی داشته است. سپس، سل‌های سنتز شده به صورت فیلم‌های نازک TiO_2 به روش اسپری سرد و با گاز نیتروژن بر سرامیک پوشش داده شد که کاهش زاویه تماس از حدود 94.4° به 8.4° درجه، نشان دهنده ایجاد سطوح فوق آب‌دوست است. در نهایت، ویژگی فتوکاتالیستی سطوح پوشش داده شده در تخریب فرمیک اسید تحت نور مرئی مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین، کلسینه کردن سطوح پوشش داده شده در دمای 450°C و 650°C خاصیت فتوکاتالیستی را به طور چشمگیری افزایش داده است.

واژگان کلیدی: سل TiO_2 ، اسپری سرد، پوشش‌های نانوساختار، خودتمیزشونده، ویژگی فتوکاتالیستی.

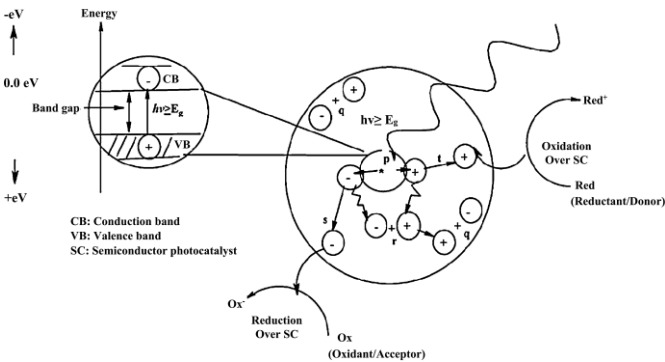
a.babaluo@sut.ac.ir, shahrouzi@sut.ac.ir

لایه‌های نازک بر روی سطوح مناسب با کاربرد خاص است [۶، ۷]. با توجه به صنعتی شدن شهرها، رسوب آلودگی بر روی بسیاری از بناهای ساختمانی و تاریخی، باعث از بین رفتن لایه‌های بیرونی آنها در نتیجه باعث تخریب بافت آنها می‌شود [۲]. با استفاده از پوشش‌های خودتمیزشونده جنبه زیبایی سطوح حفظ می‌شود. به همین دلیل نیاز روز افزون به پوشش‌های خودتمیزشونده در سال‌های اخیر، بیش از پیش احساس می‌شود. پوشش‌دهی سطوح با لایه‌ای از تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) با ویژگی اکسیایش و فتوکاتالیستی بالا که توانایی واکنش با طیف وسیعی از مولکول‌های آلی و زیستی را دارد، می‌تواند به عنوان بهترین گزینه برای پوشش‌های خودتمیزشونده انتخاب شود. این پوشش‌ها در صورتی که سطحی صاف و یکنواخت داشته باشند،

۱- مقدمه

با توجه به مشکلات آلودگی، خوردگی و ساییدگی سطوح متفاوت، در سال‌های اخیر استفاده از پوشش‌های نانوساختار بر سطوح افزایش یافته است. از این رو، تلاش برای کاربرد روش‌های جدید برای تهیه پوشش‌های نانوساختار یکی از اصلی‌ترین دغدغه‌های مهندسی است [۱]. پوشش‌های نانوساختار، ویژگی زیادی از جمله خودتمیزشوندگی، ضد بازتاب، جلوگیری از خراشیدگی، مقاومت بالا در برابر خوردگی، هدایت الکتریکی و ... دارند [۲-۵]. روش‌های نوینی در زمینه پوشش‌دهی ابداع شده است، که اصول کار همه این روش‌ها مبتنی بر روش‌های لایه‌گذاری و ایجاد

تیتانیوم با آب، معمولاً به جای ژل، رسوب تشکیل می‌شود که باعث ایجاد ناهمگنی‌هایی در فراورده نهایی می‌شود. البته می‌توان با افزودن حلال، اسید یا باز به عنوان عامل پایدارکننده، پایداری محیط سنتز را بهبود داد [۱۹]. اسید هیدروکلریک، نیتریک اسید، استیک اسید و اتانول به عنوان بهبود دهنده برای کنترل سرعت آب‌کافت آلکوکسید فلزی استفاده می‌شود. مرحله چگالش را می‌توان با استفاده از بهبود دهنده‌های اسیدی که باعث افزایش سرعت آب‌کافت می‌شوند، به تأخیر انداخت. در نتیجه ژلی شدن بهتر اتفاق افتاده و بازده سنتز افزایش می‌یابد [۱۰، ۱۹-۲۱].



شکل ۱: طرح‌واره اکسایش فتوکاتالیستی TiO_2 تحت نور UV با طول موج کمتر از 400 nm [۱۳].

جدول ۱: مکانیسم واکنش‌های تخریب فتوکاتالیستی با TiO_2

$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 (e^-_{(\text{CB})} + h^+_{(\text{VB})})$	(۱)
$\text{OH}^- + h^+_{(\text{VB})} \rightarrow \text{OH}^\bullet$	(۲)
$\text{O}_2 + e^-_{(\text{CB})} \rightarrow \text{O}_2^{\bullet -}$	(۳)
$\text{O}_2^{\bullet -} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	(۴)
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	(۵)
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^{\bullet -} \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet + \text{O}_2$	(۶)
$\text{OH}^\bullet + \text{Organic} \rightarrow \text{intermediate} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{product}$	(۷)

ژانگ و همکارانش^۲ [۲۲] در سال ۲۰۲۰ تیتانیوم دی‌اکسید دوپ شده با موادی مانند پرسولفات از لحاظ ویژگی فتوکاتالیستی مورد مطالعه قرار دادند. این مواد تهیه شده توانایی حذف ۰.۸۵٪ آلاینده را داشتند. همچنین، در پژوهشی دیگر، اباد و همکارانش^۳ [۲۳]

کارایی بهتری خواهند داشت [۸-۱۰]. در نتیجه، روش ایجاد این نوع از پوشش‌ها نیز از اهمیت بالایی برخوردار است. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش اسپری سرد برای ایجاد لایه‌هایی با یکنواختی بالا اشاره کرد. دمای پایین در فرایند اسپری سرد به حفظ ویژگی شیمیایی و فاز اصلی پودر یا سل در پوشش‌ها کمک می‌کند؛ یعنی ویژگی اولیه ذرات حفظ شده و در حالت اولیه باقی می‌ماند [۱۱].

تیتانیوم دی‌اکسید یک ماده نیم‌رسانا است که ساختارهای بلوری TiO_2 که به روش سنتزی به دست می‌آیند به صورت سه فاز بلوری روتایل، آناتاز و بروکیت ظاهر می‌شوند. خصوصیات TiO_2 یعنی واکنش پذیری و آب‌دوستی پودر، بستگی به فاز بلوری، اندازه اولیه نانو ذرات، ساختار و ترکیب سطحی دارد. فاز آناتاز برای ایجاد فیلم‌های فوق آب‌دوست و ویژگی خودتمیزشوندگی استفاده می‌شود، زیرا دارای شکاف نواری^۱ به نسبت وسیع در حدود $3/2$ الکترون ولت دارد که وقتی یک پرتو نور با انرژی بالاتر یا مساوی $3/2$ الکترون ولت به آن بتابد الکترون از لایه ظرفیت خارج شده و به لایه هدایت می‌رود و یک حفره (h^+) در لایه ظرفیت و یک الکترون (e^-) در لایه هدایت به وجود می‌آید [۱۲-۱۴]. در اثر واکنش با آب و اکسیژن هوا، یون‌های هیدروکسیل OH بوجود آمده در داخل حفره‌ها افتاده و منجر به تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^\bullet) می‌شوند که عامل اکسایش قوی هستند. همچنین منجر به تشکیل آنیون‌های سوپراکسیدها از گونه O_2 می‌شوند، که کاهنده قوی هستند. تولید این عوامل کاهنده و اکسنده قوی و انجام واکنش، منجر به تبدیل ماده آلی به ماده معدنی مانند CO_2 و H_2O شده و قدرت چسبندگی این مواد را کاهش می‌دهد [۵، ۱۱، ۱۵، ۱۶]. شماتیک فرایند اکسایش فتوکاتالیستی با استفاده از ذرات کاتالیستی TiO_2 در شکل ۱ آورده شده است [۱۳، ۱۷]. ویژگی فتوکاتالیستی و زیستی TiO_2 با تابش نور UV بهتر می‌شود، در واکنش‌های ۱ تا ۷ در جدول ۱، سازوکار عملکرد TiO_2 به عنوان فتوکاتالیست آورده شده است [۱۷، ۱۸].

برای تهیه نانوذرات TiO_2 معمولاً از آلکوکسیدهای تیتانیوم استفاده می‌شود که به دلیل واکنش‌پذیری شدید آلکوکسید

^۲ Zhang et al.

^۳ Abbad et al.

^۱ Band-gap

نانوذرات تیتانیوم دی اکسید را با نقره دوپ کردند تا زمان تخریب آلاینده را کاهش دهند.

هدف از انجام پژوهش حاضر، تهیه پوشش‌های نانوساختار TiO_2 با یکنواختی بالا و بررسی ویژگی فتوکاتالیستی آنها است. به طوری که بدون دوپ کردن مواد دیگر، هم پوشش‌های تهیه شده ویژگی فتوکاتالیستی بالایی داشته باشند و هم اینکه زمان تخریب آلاینده کاهش یابد. برای تهیه پوشش‌های نانوساختار TiO_2 بر سطوح، ابتدا سل آن باید تهیه شود. در تهیه سل مهمترین عامل، بازده سنتز است که اگر ژلی شدن بیشتری اتفاق بیفتد، بازده سنتز بیشتر شده و مقدار سل سنتز شده افزایش می‌یابد. بر اساس اطلاعات و کار انجام شده پیشین [۲۴]، استفاده از اسید به عنوان کاتالیست بهبود دهنده برای افزایش ژلی شدن در سنتز سل مناسب است که در این مقاله از استیک اسید به همراه نیتریک اسید برای افزایش بازده استفاده شده است، استیک اسید می‌تواند به عنوان بهبود دهنده اسیدی برای به تاخیر انداختن مرحله چگالش با ایجاد سایتهای فعال و اسیدی برونستد به کار رود. پس از تهیه سل، پوشش‌دهی بر روی سطح با روش اسپری سرد برای ایجاد لایه‌های یکنواخت انجام گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌های استفاده شده

در این پژوهش، از تیتانیوم ایزوپروپوکساید (۹۸٪)، نیتریک اسید (۶۵٪)، استیک اسید (۹۸٪) و فرمیک اسید (۹۹٪) از شرکت مرک آلمان و آب دیونیزه استفاده شده است.

تعیین ساختار بلوری پودرهای سنتز شده و خشک شده در دمای $100^\circ C$ ، با آنالیز پراش پرتو X (XRD) مدل D5000 و ساخت شرکت Siemens کشور آلمان انجام شده است. همچنین، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA TS 5163MM شرکت TESCAN ساخت جمهوری چک برای تعیین ریخت‌شناسی نانوذرات استفاده شده است. از آنالیز BET (مدل Quantachrome ChemBET-3000) ساخت کشور آلمان برای تعیین سطح ویژه پودر TiO_2 سنتز شده، استفاده شد. آنالیز طیف عبوری FTIR با استفاده از دستگاه UNICAM-

4600 مدل Mattson و ساخت کشور آلمان انجام شده است که نمونه‌ها را با مخلوط پودر پتاسیم برمید (KBr) به صورت قرص در می‌آورند. طیف جذب نوری فرابنفش- نور مرئی با استفاده از دستگاه UV-Vis مدل Rodga ساخت شرکت PerkinElmer آلمان برای ذرات تهیه شده استفاده شده است.

۲-۲- روش سنتز اصلاح شده TiO_2

معمولاً برای تهیه سل TiO_2 ، از آلکوکسید فلزات واسطه مانند $Ti(OR)_4$ که تمایل بیشتری برای واکنش‌پذیری با مواد هسته-دوست در مقایسه با سایر آلکوکسید فلزات از خود نشان می‌دهند، استفاده می‌شود. واکنش ۸ نشان‌دهنده واکنش سنتز تیتانیوم دی‌اکسید با استفاده از تیتانیوم ایزوپروپوکساید به عنوان ماده اولیه در محیط آبی است.



سنتز سل‌های نیمه شفاف و پایدار TiO_2 به روش آب گرمایی در دمای بالا در داخل اتوکلاو غیرقابل نفوذ انجام شد. در حالت کلی، برای سنتز سل با چگالی معلوم، یک میلی‌لیتر نیتریک اسید به ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر درون یک بشر تحت همزدن سریع اضافه شد. استفاده از این نوع اسیدها به عنوان بهبود دهنده باعث انجام واکنش‌های چگالش برای ژل شدن می‌شود. با اعمال گرما توسط هیتر همزن‌دار دمای محلول در $80-75^\circ C$ ثابت نگه داشته شد. سپس، ۲۵ میلی‌لیتر تیتانیوم ایزوپروپوکساید به صورت قطره قطره به محلول بالا افزوده شد. این ماده باید کامل تدریجی به محلول افزوده شود تا از کلوخه شدن این ماده در محلول جلوگیری کرده و ذرات ریز نانومتری سنتز شود. با پیشرفت آزمایش و با تبخیر آب، محلول گرانش‌تر می‌شود. به همین دلیل با افزودن آب مقطر به محلول، حجم محلول تهیه شده ثابت نگه داشته می‌شود. دمای محلول در $80-75^\circ C$ و در حال همزدن سریع به مدت ۸ ساعت ثابت باقی ماند تا واکنش شروع و ایزوپروپانول آزاد شود و ذرات TiO_2 تهیه شود. سل به دست آمده در داخل تفلون اتوکلاو ریخته شد که این تفلون کامل آب بندی و سفت شده و به مدت ۱۲ ساعت در داخل اتوکلاو آب گرمایی و غیر قابل نفوذ در دمای $200^\circ C$ تحت عملیات گرمایی قرار داده

از فرمول دبای-شرر^۱ در معادله (۹)، اندازه بلورها برحسب پهناهای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع محاسبه می‌شود.

$$D = 0.89\lambda / (B_p \cos \theta) \quad (9)$$

که D اندازه بلور برحسب نانومتر، λ طول موج پرتو ایکس بر حسب نانومتر، B_p پهناهای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع آن و θ زاویه پراش است. همچنین با داده‌های به دست آمده از XRD، برای پیش‌بینی درصد فازهای آناتاز (X_A) و روتایل (X_B) در نمونه‌های به دست آمده می‌توان به ترتیب از معادلات اسپار و مایرز^۲ [۲۵] استفاده کرد.

$$X_A \% = \frac{100}{1 + 1.265 \left(\frac{I_R}{I_A} \right)} \quad (10)$$

$$X_R \% = \frac{100}{1 + 0.8 \left(\frac{I_A}{I_R} \right)} \quad (11)$$

که I_A و I_R به ترتیب شدت پیک فاز روتایل و فاز آناتاز هستند.

بررسی شدت و مقادیر پارامتر (2θ) برای پیک‌های شاخص الگوی XRD از جمله روش‌های مرسوم برای تفکیک و شناسایی انواع فازهای بلوری و تخمین مقدار بلورینگی مواد محسوب می‌شود. الگوهای XRD نانوذرات TiO_2 تهیه شده در شکل ۲ در گستره $[20-80]$ نشان داده شده است. مقایسه الگوی XRD با نمونه‌های مرجع، تأیید کننده ساختار بلوری آناتاز برای نمونه‌های تهیه شده است. وجود پیک‌های شاخص در زوایای 2θ برابر با 25.3° ، 37.9° ، 48.2° ، 54.1° ، 55.3° ، 62.7° ، 68.9° و 75.2° که به ترتیب با صفحات فاز آناتاز 101 ، 004 ، 200 ، 105 ، 211 ، 204 و 116 و 220 متناظر هستند، بیانگر این است که نانوذرات TiO_2 تهیه شده به صورت فاز آناتاز است و تمام نمونه‌های تهیه شده مطابق با کد استاندارد (JCPDS^۳ No. : 00-021-1272) هستند [۲۶]. در جدول ۳، اندازه بلورهای پیک شاخص نمونه‌های TiO_2 تهیه شده، با فرمول دبای-شرر پیش‌بینی کرده و متوسط اندازه بلورهای سازنده آنها آورده شده است.

شد. برای افزایش چگالش در نمونه بعدی سل، از دو بهبود دهنده استیک اسید و نیتریک اسید با هم برای تهیه استفاده شده به طوری که استیک اسید و نیتریک اسید با مقدار برابر همزمان به درون آب مقطر افزوده شدند. ویژگی‌های سل‌های تهیه شده با آنالیزهای متعددی مورد بررسی قرار گرفته و اینکه این آنالیزها برای تعیین چه ویژگی‌هایی از سل یا پودر تهیه شده به کار می‌روند، توضیح داده شده است. جدول ۲، نامگذاری نمونه‌ها براساس شرایط تهیه شده را نشان می‌دهد.

جدول ۲: نامگذاری نمونه‌ها بر اساس شرایط تهیه TiO_2 .

نام نمونه	شرایط نمونه‌های TiO_2 تهیه شده
S1	با نیتریک اسید
S2	با نیتریک اسید + استیک اسید
S2-1	با نیتریک اسید + استیک اسید و کلسینه شده در دمای $450^\circ C$
S2-2	با نیتریک اسید + استیک اسید و کلسینه شده در دمای $650^\circ C$

۲-۳- روش پوشش‌دهی و ارزیابی ویژگی فتوکاتالیستی

سل همگن اولتراسونیک شده، داخل تفنگ اسپری ریخته شد، سطح با حرکت در یک جهت با سرعت ثابت و با فاصله مشخص ثابت ۱۰ سانتی‌متر تا تفنگ اسپری، تحت پوشش‌دهی به روش اسپری قرار گرفت. برای اسپری کردن و پوشش‌دهی از گاز نیتروژن استفاده شده است. برای بررسی ویژگی فتوکاتالیستی فیلم TiO_2 ، از فرمیک اسید (به عنوان یک اسید آلی) به عنوان ماده آلاینده استفاده شده است. برای این کار، مقدار ۵ میکرولیتر از فرمیک اسید ۱ مولار در درون ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر در درون یک بشر ریخته و نمونه‌های پوشش داده شده در درون بشر و تحت تابش نور مرئی با لامپ ۱۵۰ وات قرار داده شد و تغییرات pH با گذشت زمان یادداشت شد. تغییرات pH به عنوان معیار سرعت تجزیه اسید آلی به مواد معدنی در این بررسی مورد استفاده قرار گرفته است [۲۴].

۳- نتایج و بحث

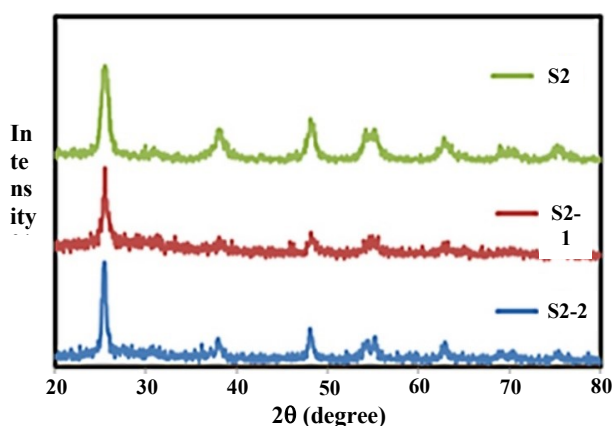
۳-۱- ساختار بلوری ذرات تیتانیم دی اکسید

^۱ Deby-Sherrer

^۲ Spurr & Myers

^۳ Joint Committee on Powder Diffraction Standards

نرخ $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ کلسینه شدند تا فاز بلوری آنها توسط الگوهای XRD معلوم شود. در شکل ۳، الگوهای XRD برای نمونه S2 کلسینه شده در دماهای متفاوت آورده شده است. در الگوی XRD نمونه‌های کلسینه شده در دماهای 450°C و 650°C مشخص است که فاز بلوری نمونه‌های تهیه شده تغییری نکرده است، ولی اندازه بلورهای سازنده آنها بزرگتر شده و بلورینگی افزایش یافته است. برای نمونه‌های تهیه شده، با استفاده از معادلات اسپار و مایرز، $X_A = 100\%$ و $X_R = 0\%$ به دست آمده است که تأیید کننده تشکیل فاز خالص آناتاز TiO_2 هستند.

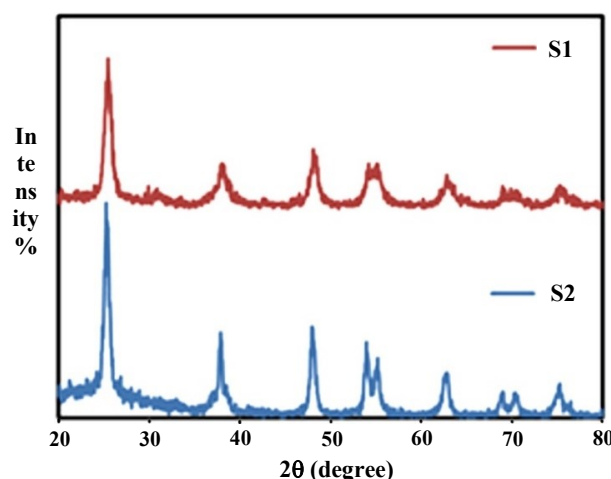


شکل ۳: الگوهای XRD نمونه S2 تهیه شده: (۲S بدون کلسینه، ۱-۲S) کلسینه شده در دمای 450°C (S2-2) و کلسینه شده در دمای 650°C

۳-۲- ریخت‌شناسی و ریز ساختار نانوذرات تهیه شده

شکل ۴ نشان‌دهنده تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای نانوذرات تهیه شده با نیتریک اسید و مخلوط نیتریک اسید + استیک اسید بدون کلسیناسیون است. ریزساختار یکنواخت در نمونه‌های تهیه شده، نشان‌دهنده عملیات گرمای مناسب بر نمونه‌های تهیه شده است. همچنین، این تصاویر نشان می‌دهند که ذرات به مقدار بسیار بالایی از ساختار نانومتری برخوردار هستند. همانگونه که از تصاویر می‌توان دید، ذرات سازنده نمونه‌های تهیه شده در حد نانومتری و اندازه آنها تقریباً $10-22\text{ nm}$ بوده و از یکنواختی بالایی برخوردار هستند. اما با توجه به تصاویر می‌توان ادعان داشت که به دلیل عدم پراکندگی مناسب، به هم چسبیدگی و تراکم ذرات در همه نمونه‌ها مشاهده می‌شود. در نمونه تهیه شده با استفاده از استیک

همچنین، در شکل ۲ می‌توان الگوهای XRD سل تهیه شده با نیتریک اسید (S1) و سل تهیه شده با استیک اسید (S2) را مقایسه کرد. با دقت در شکل مشاهده می‌شود که تغییری در تعداد پیک‌های ظاهر شده ایجاد نشده است. در نمونه S2، پیک‌های ایجاد شده تیزتر و دارای شدت بیشتر هستند که این بیانگر افزایش هسته‌زایی و مقدار بلورینگی بیشتر برای این نمونه است. افزون بر این، استفاده از استیک اسید زمان آب کافت را کاهش و اندازه بلورها را بزرگتر کرده است. همچنین، افزودن استیک اسید باعث افزایش ژلی شدن شده یعنی چگالی سل تهیه شده از 170 به 200 g/L افزایش یافته است که نشان دهنده افزایش گرانی سل است و در نتیجه، بازده تهیه نانوذرات با استفاده از استیک اسید افزایش می‌یابد.



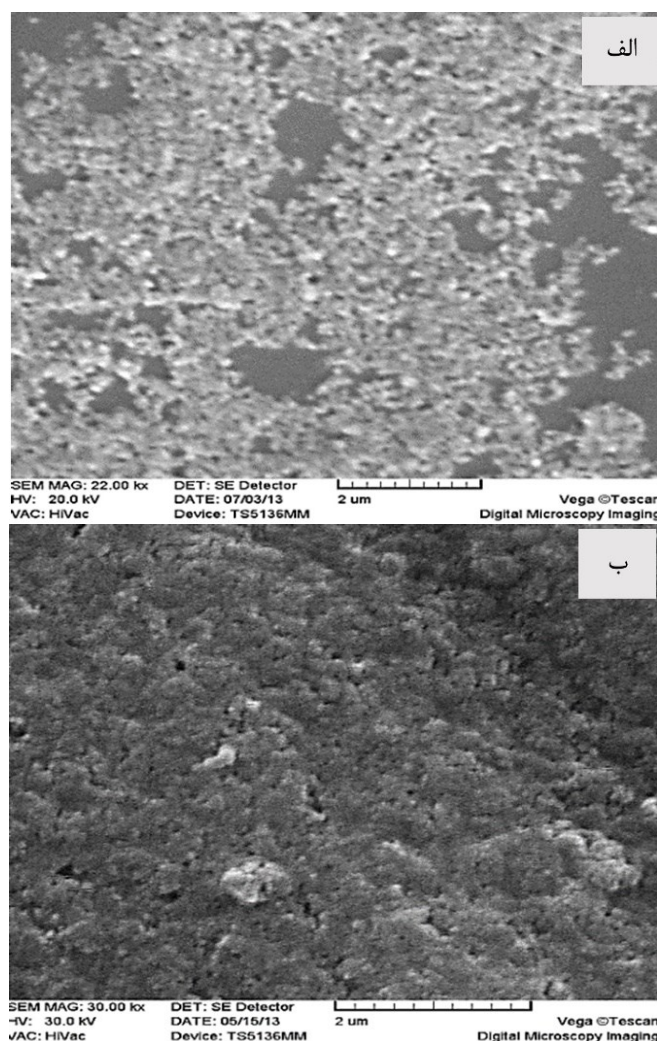
شکل ۲: الگوهای XRD، نمونه‌های TiO_2 تهیه شده: (S1 با نیتریک اسید و S2) با نیتریک اسید + استیک اسید.

جدول ۳: اندازه بلورهای سازنده نمونه‌های TiO_2 تهیه شده.

نام نمونه	اندازه بلور پیک شاخص $2\theta = 25^{\circ}$ (nm)	متوسط اندازه بلور پیک‌های شاخص (nm)
S1	۱۱	۱۲
S2	۲۰	۲۱
S2-1	۲۷	۲۳
S2-2	۳۵	۲۱

دماهای بالا موجب افزایش بلورینگی می‌شود و این امر موجب افزایش ویژگی فتوکاتالیستی می‌شود، به همین دلیل سل‌های تهیه شده در دو دمای 450°C و 650°C به مدت یک ساعت و با

اسید به همراه نیتریک اسید، به دلیل ژلی شدن زیاد، تراکم ذرات بیشتر قابل مشاهده است.



شکل ۴: تصاویر SEM نمونه‌های تهیه شده: الف) S1 و ب) S2.

هستند. همچنین، از بین نمونه‌های تهیه شده، نمونه‌ای که فقط از نیتریک اسید به عنوان بهبود دهنده استفاده شده است (S1)، سطح ویژه بالاتری دارد. از طرفی، به جزء سطح ویژه، ویژگی دیگری نیز در ویژگی فتوکاتالیستی اهمیت دارند؛ پس به آنالیزهای دیگری برای پیش بینی ویژگی فتوکاتالیستی نیاز است. جدول ۴: سطح ویژه و اندازه ذرات برای نمونه‌های تهیه شده و نمونه تجاری P25.

نمونه TiO ₂	اندازه ذرات (nm)	سطح ویژه (m ² /g)
P25	۲۶٫۷	۵۲٫۴۴
S1	۱۵٫۱	۹۳٫۶۵
S2	۱۵٫۳	۹۲٫۴۶

اندازه متوسط ذرات می‌تواند از طریق آنالیز BET با استفاده از معادله ۱۲ محاسبه شود [۲۷]:

$$B = 6 / (S_A \times \rho) \quad (12)$$

که در این فرمول، B (m) اندازه ذرات، ρ (g/m³) چگالی، S_A (m²/g) سطح ویژه‌ای است که از آنالیز BET به دست می‌آید. اندازه متوسط ذرات محاسبه شده با استفاده از معادله بالا نیز در جدول ۴ آورده شده است. همانطور که از نتایج مشخص است، اندازه ذرات نمونه‌های تهیه شده با استفاده از نیتریک اسید و استیک اسید تفاوت زیادی وجود ندارد؛ فقط استفاده از استیک اسید باعث افزایش هسته‌زایی و بلورینگی نمونه تهیه شده TiO₂ شده است.

۳-۴- طیف‌سنجی FTIR

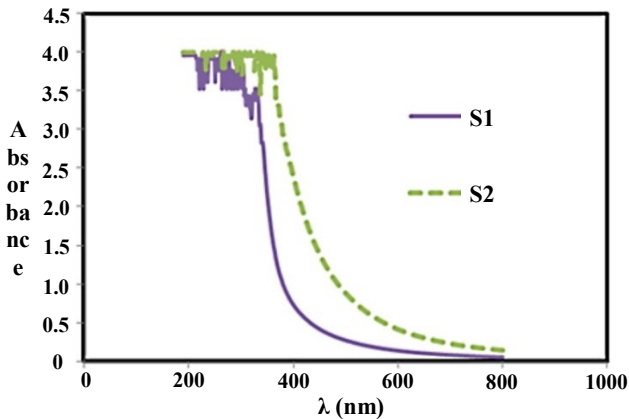
شکل ۵، نشانگر طیف فروسرخ تبدیل فوریه به دست آمده از پودرهای نانومتری است که به روش هیدروترمال تهیه شده‌اند. در آنالیز طیف عبوری FTIR جذب بالا در عدد موج ناحیه cm⁻¹ ۴۰۰ - ۱۲۰۰ متناظر با تشکیل پیوند Ti-O-Ti است که تشکیل شبکه تیتانیم دی اکسید را تأیید می‌کند و جذب درگستره نوارهای حاصل در اعداد موج cm⁻¹ ۴۰۰ - ۶۴۰ برای لایه‌های ارتعاشی Ti-O-Ti در فاز آاناتاز است بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که ساختار کریستالی TiO₂ توسط روش هیدروترمال تهیه شده است [۲۸، ۲۹]. همچنین، در طیف FTIR نوار شاخص در عدد موج cm⁻¹ ۴۲۳، نشان‌دهنده این واقعیت است که TiO₂ تهیه شده در این نمونه‌ها دارای فاز بلوری آاناتاز است. نوار پیوندها در اعداد موج cm⁻¹ ۳۴۴۷ و cm⁻¹ ۱۶۴۱ به ترتیب برای لایه-

۳-۳- سطح ویژه ذرات

از آنجا که ویژگی فتوکاتالیستی در سطح دانه‌ها اتفاق می‌افتد، بنابراین فاز بلوری سطح دانه‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱۲]. سطح ویژه برای نمونه‌های متفاوت تهیه شده محاسبه شده و این نتایج با پودر تیتانیم دی اکسید شرکت دگوسا^۱ با نام تجاری P25 در جدول ۴ مقایسه شده است. هر چه سطح ویژه بیشتر باشد، ویژگی فتوکاتالیستی نیز افزایش می‌یابد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که ذرات نمونه تجاری P25 دارای ساختار متخلخلی نیستند و سطح ویژه پایینی دارند با این حال نمونه‌های تهیه شده در کار حاضر نسبت به P25 از سطح ویژه خیلی بالایی برخوردار

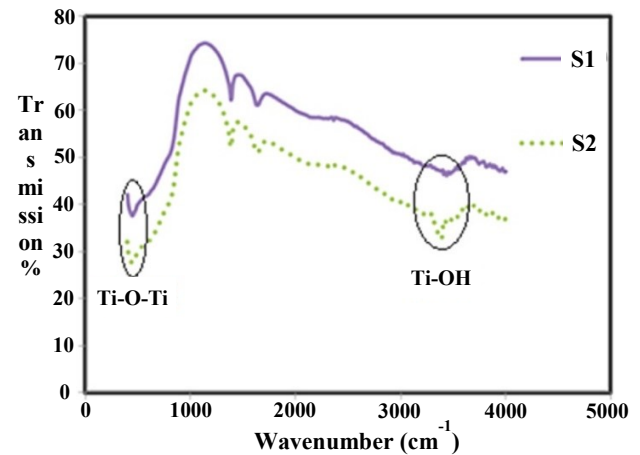
^۱ Degussa

دارد، یعنی جذب نور با افزایش دمای کلسینه به دلیل افزایش بلورینگی، افزایش می‌یابد. از این مشاهدات می‌توان پیش‌بینی نمود که نمونه تهیه شده‌ای که دارای بیشترین جذب نور است، بیشترین ویژگی فتوکاتالیستی را خواهند داشت. کلسینه کردن نمونه در 650°C بهترین جذب را در گستره نور مرئی در مقایسه با نمونه بدون کلسینه از خود نشان می‌دهد.

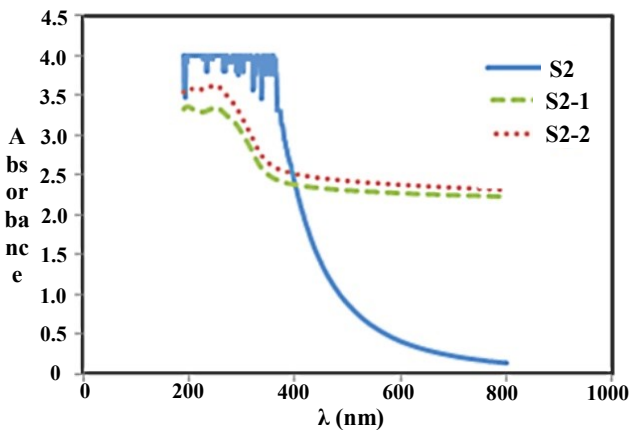


شکل ۶: طیف جذب UV-vis نمونه‌های TiO_2 تهیه شده: (S1) با نیتریک اسید و (S2) با نیتریک اسید + استیک اسید

های ارتعاشی گروه‌های OH بر Ti-OH و پیوند ارتعاشی مولکول‌های آب جذب شده بر TiO_2 است [۲۹]. وجود گروه عاملی OH می‌تواند بیانگر این باشد که نمونه‌های تهیه شده فعالیت سطحی بالایی دارند. در نمونه تهیه شده با حضور استیک اسید پیک گروه عاملی OH تیزتر است پس می‌توان نتیجه گرفت که تعداد پیوندهای عاملی گروه OH در سطح این نمونه زیاد است [۳۰]. مکان‌های فعال هیدروکسیلی تشکیل یافته درون کانال‌های کریستالی کاتالیست می‌توانند تأثیر اساسی در ویژگی فتوکاتالیستی داشته باشند. بنابراین، انتظار می‌رود این نمونه ویژگی فتوکاتالیستی بهتری داشته باشد که در ادامه بیشتر مورد بررسی قرار می‌گیرد.



شکل ۵: طیف عبوری FTIR نمونه‌های TiO_2 تهیه شده: (S1) با نیتریک اسید و (S2) با نیتریک اسید + استیک اسید



شکل ۷: طیف جذب UV-vis نمونه TiO_2 تهیه شده با استیک اسید: (S2) بدون کلسینه، (S2-1) کلسینه شده در دمای 450°C و (S2-2) کلسینه شده در دمای 650°C

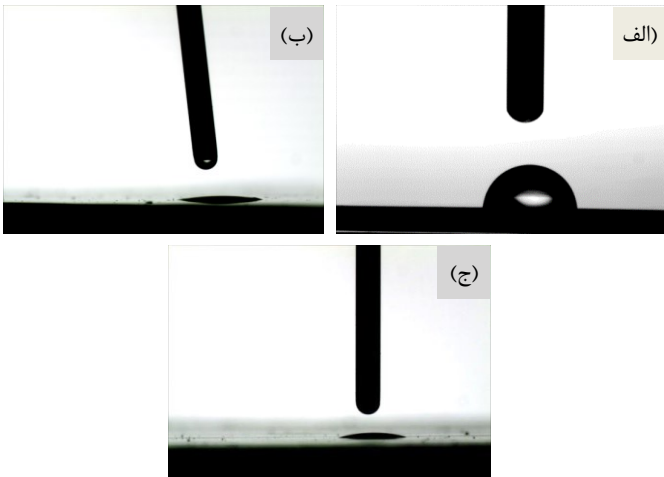
۳-۶- ریخت‌شناسی مشخصات فیلم‌های تشکیل شده و آب-دوستی سطوح

چند قطعه از سرامیک‌های معمولی بدون روکش که ابعاد آن‌ها 5×5 سانتی متر مربع بوده، برای پوشش‌دهی با نمونه‌های تهیه شده و کلسینه شده انتخاب شد. شکل ۸، تصاویر سطح مقطع SEM، ریخت‌شناسی سطح فیلم تشکیل شده بر سطح سرامیک

۳-۵- طیف سنجی جذب نوری UV-vis

طیف جذب نوری ماوراء بنفش- نور مرئی برای ذرات تهیه شده در شکل ۶ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، نمونه تهیه شده با استیک اسید (S2) در گستره طول موج نور مرئی از $400\text{--}700\text{ nm}$ جذب نور بیشتری را از خود نسبت به نانوذرات تهیه شده فقط با نیتریک اسید (S1) نشان می‌دهد به این دلیل که تعداد گروه‌های هیدروکسیل نمونه تهیه شده با نیتریک اسید و استیک اسید بیشتر از نمونه تهیه شده با نیتریک اسید است.

همچنین، همانطور که از نتایج به دست آمده از آنالیز UV-vis در شکل ۷ مشخص است، کلسینه کردن در دمای 450°C و 650°C اثر مثبتی در جذب نور نمونه‌های تهیه شده در گستره نور مرئی



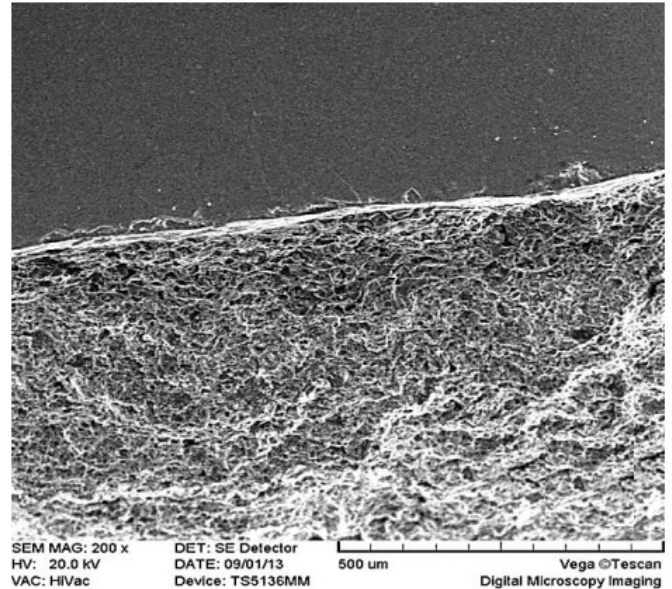
شکل ۹: تصاویر میکروسکوپ نوری برای اندازه‌گیری زاویه تماس آب با سطوح (الف) بدون پوشش، (ب) پوشش داده شده با نمونه S1 و (ج) پوشش داده شده با نمونه S2.

۸-۸- ارزیابی ویژگی فتوکاتالیستی

برای بررسی ویژگی فتوکاتالیستی، نمونه‌های پوشش داده شده و بدون پوشش درون محلول فرمیک اسید تحت تابش نور مرئی با لامپ ۱۵۰ وات قرار داده شد و مقدار کاهش غلظت فرمیک اسید با زمان که معیاری از ویژگی فتوکاتالیستی لایه‌های پوشش داده شده است، اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از ویژگی فتوکاتالیستی لایه‌های TiO_2 تشکیل شده بر سطوح در شکل ۱۰ ارائه شده است. نتایج حاصل نشان داد که سطوح پوشش داده شده باعث افزایش ویژگی فتوکاتالیستی شده‌اند.

همانطور که از شکل ۱۰ مشخص است، نمونه (S2) با گذشت ۱۰ دقیقه از آزمایش ویژگی فتوکاتالیستی بهتری نسبت به نمونه تهیه شده فقط با یک اسید (S1) دارد، با اینکه این نمونه از سطح ویژه کمتری برخوردار است، اما دارای گروه‌های هیدروکسیل بیشتری است. از این مشاهدات می‌توان نتیجه گرفت که در این نمونه‌ها، اثر گروه‌های هیدروکسیل پیوندی نمونه‌ها بر ویژگی فتوکاتالیستی بیشتر از تأثیر سطح ویژه نمونه است. برای افزایش ویژگی فتوکاتالیستی فیلم‌های تشکیل شده بر روی سطوح و افزایش ویژگی خودتمیزشوندگی آن‌ها، لایه‌های تشکیل شده، در دماهای $45^\circ C$ و $65^\circ C$ کلسینه شدند. در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ نتایج ویژگی فتوکاتالیستی تحت تابش نور مرئی سطوح پوشش داده شده با استفاده از این نمونه‌ها آورده شده است.

با روش اسپری سرد برای نمونه تهیه شده با استفاده از استیک اسید (S2) را نشان می‌دهد. همانطور که از تصاویر مشخص است، لایه‌های پوشش داده شده به صورت کاملاً یکنواخت بوده و چسبندگی فوق العاده بالایی به زیر لایه دارند.



شکل ۸: تصویر SEM سطح مقطع سطوح پوشش داده شده با TiO_2 تهیه شده با استیک اسید.

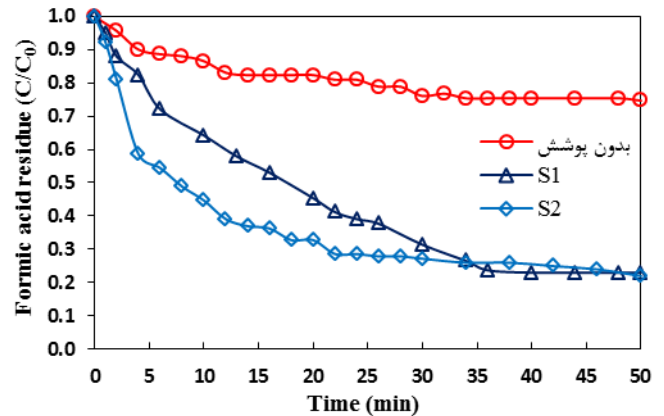
از طرفی، زاویه تماس یک معیار برای اندازه‌گیری نیروهای غیرکوالانسی مابین مایع و سطح پوشش داده شده است. به طوری که در صورت وجود برهمکنش قوی مابین فازها، قطره مایع به طور کامل بر روی سطح پخش می‌شود و آن را خیس می‌کند و زاویه تماس فوق العاده کاهش می‌یابد. کیفیت سطح، زبری و صافی آن و همچنین تخلخل تأثیر چشمگیری بر روی مقادیر زاویه تماس می‌گذارد. افزایش زیاد در مقدار قطبیت (آب-دوستی) پوشش‌ها نشان‌دهنده آن است که گونه‌های ناشی از اکسایش بر سطوح تشکیل شده است. شکل ۹ تصاویر مربوط به اندازه‌گیری زاویه تماس برای سطوح پوشش داده شده است که نشان دهنده ایجاد سطوح فوق آب‌دوست با این پوشش‌ها است. زاویه تماس برای سطوح بدون پوشش ۹۴/۴ درجه اندازه‌گیری شده است. در حالیکه پس از پوشش دادن سطوح با نمونه‌های S1 و S2، زاویه سطوح به ترتیب به مقادیر ۸/۶ و ۸/۴ کاهش می‌یابد که به صورت کمی نیز تأیید کننده تشکیل سطوح فوق آب‌دوست است.

نیتریک اسید و استیک اسید برای تهیه استفاده شده، کلسینه کردن در دمای 45°C اثر زیادی بر روی ویژگی فتوکاتالیستی ندارد اما کلسینه کردن در دمای 65°C اثر معنی داری بر ویژگی فتوکاتالیستی دارد. همچنین، برای نمونه‌ای که فقط از نیتریک اسید استفاده شده، با کلسینه کردن در این دما، در ۱۰ دقیقه اول حدود ۸۰٪ از اسید آلی تخریب شده، که نشان‌دهنده اثر زیاد کلسینه کردن در دمای بالا بر ویژگی فتوکاتالیستی این نمونه است به این دلیل که در دمای بالا بلورینگی افزایش و گاف انرژی کاهش یافته در نتیجه ویژگی فتوکاتالیستی افزایش یافته است.

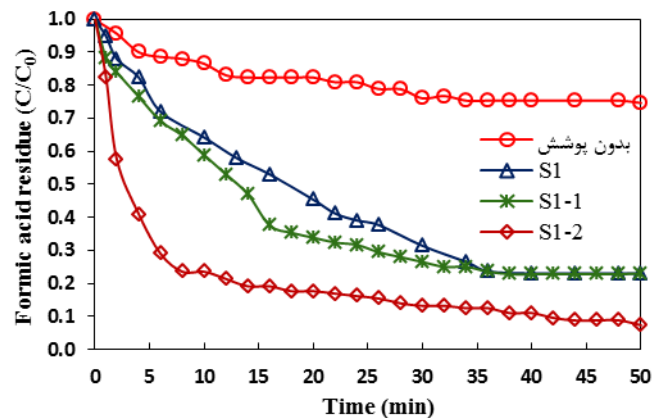
مقایسه نتایج پژوهش حاضر با کار ژانگ و همکارانش [۲۲] نشان دهنده کاهش زمان حذف آلاینده از ۴۰ به ۱۰ دقیقه برای حذف ۸۰٪ از آلاینده است. همچنین، با مقایسه‌ای که با پژوهش اباد و همکاران [۲۳] می‌توان انجام داد زمان لازم برای حذف آلاینده در پژوهش حاضر کمتر از مقدار گزارش شده توسط نویسندگان مذکور است، هر چند که آنها از نانوذرات نقره دوپ شده با تیتانیم دی اکسید استفاده کرده بودند.

۴- نتیجه گیری

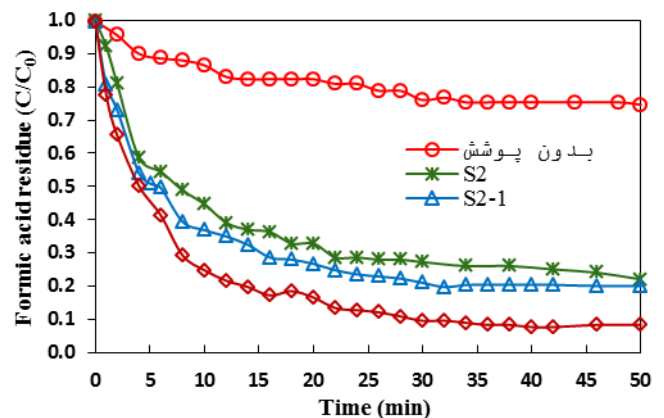
در این پژوهش، سل TiO_2 به روش هیدروترمال با استفاده از نیتریک اسید و استیک اسید تهیه شد و خصوصیات و مشخصات آن با آنالیزهای XRD، SEM و BET ارزیابی شد. این آنالیزها حاکی از آن بودند که ذرات تهیه شده سطح ویژه بالایی نسبت به ذرات تجاری دارند و فاز بلوری نمونه‌های تهیه‌شده، فاز آناتاز است. مطالعات ریخت‌شناسی و ریزساختاری نیز نشان داد که ذرات تیتانیم دی اکسید تهیه شده در این تحقیق دارای اندازه نانومتری و توزیع اندازه به نسبت یکسانی هستند. برای بهبود کیفیت و پایداری این سل، از استیک اسید به همراه نیتریک اسید استفاده شد. استیک اسید اضافه شده باعث شد که ذل شدن بیشتر اتفاق بیفتد و بازده تهیه افزایش یابد. تفاوت زیادی در اندازه بلورها، اندازه ذرات تهیه شده و همچنین، هیچگونه تغییری در ساختار بلوری نمونه تهیه شده با افزودن استیک اسید مشاهده نشد. افزودن استیک اسید از لحاظ صنعتی برای تولید نانوذرات بیشتر، بهتر است. در نهایت پس از تهیه سل‌های تهیه شده به صورت فیلم‌های نازک بر سطوح کاشی به روش اسپری سرد



شکل ۱۰: مقایسه نمودار تخریب فرمیک اسید با زمان تحت تابش نور مرئی برای سطوح بدون پوشش و پوشش داده شده با نمونه‌های S1 و S2.



شکل ۱۱: مقایسه نمودار تخریب فرمیک اسید با زمان تحت تابش نور مرئی برای سطوح بدون پوشش و سطوح پوشش داده شده با نمونه‌های تهیه شده با نیتریک اسید: S1 (بدون کلسیناسیون، S1-1 (کلسینه شده در دمای 45°C و S1-2 (کلسینه شده در دمای 65°C)



شکل ۱۲: مقایسه نمودار تخریب فرمیک اسید با زمان تحت تابش نور مرئی برای سطوح بدون پوشش و پوشش داده شده با نمونه‌های تهیه شده با استیک اسید: S2 (بدون کلسیناسیون، S2-1 (کلسینه شده در دمای 45°C و S2-2 (کلسینه شده در دمای 65°C)

همانطور که از نتایج مشخص است، با افزایش دمای کلسینه ویژگی فتوکاتالیستی نیز افزایش می‌یابد و در نمونه‌ای که از

Surface and Coatings Technology, 231, 201-204, 2013.

[5] E. Pipelzadeh, A. A. Babaluo, M. Haghghi, A. Tavakoli, M. V. Derakhshan, and A. K. Behnami, "Silver doping on TiO₂ nanoparticles using a sacrificial acid and its photocatalytic performance under medium pressure mercury UV lamp," Chemical Engineering Journal, 155, 660-665, 2009.

[6] E. Quagliarini, F. Bondioli, G. B. Goffredo, A. Licciulli, and P. Munafò, "Self-cleaning materials on Architectural Heritage: Compatibility of photo-induced hydrophilicity of TiO₂ coatings on stone surfaces," Journal of Cultural Heritage, 412, 234-245, 2012.

[7] O. Kesmez, H. Erdem Camurlu, E. Burunkaya, and E. Arpaç, "Sol-gel preparation and characterization of anti-reflective and self-cleaning SiO₂-TiO₂ double-layer nanometric films," Solar Energy Materials and Solar Cells, 93, 1833-1839, 2009.

[8] S. Das, B. Saha, and S. Bhaumik, "Experimental study of nucleate pool boiling heat transfer of water by surface functionalization with crystalline TiO₂ nanostructure," Applied Thermal Engineering, 113, 1345-1357, 2017.

[9] A. Forgács, K.N. Moldován, P. Herman, E. Baranyai, I.N. Fábián, G.B. Lente, and J.Z. Kalmár, "Kinetic Model for Hydrolytic Nucleation and Growth of TiO₂ Nanoparticles," The Journal of Physical Chemistry C, 122, 19161-19170, 2018.

[10] S. Hamid, R. Dillert, and D. W. Bahnemann, "Photocatalytic reforming of aqueous acetic acid into molecular hydrogen and hydrocarbons over co-catalyst-loaded TiO₂: Shifting the product

پوشش داده شدند و ویژگی فتوکاتالیستی و مقدار خودتمیزشوندگی لایه‌های پوشش داده شده بر روی سطوح در برابر نور مرئی ارزیابی شد. نتایج نشان دهنده افزایش چشمگیر ویژگی فتوکاتالیستی با استفاده از این پوشش‌ها بود. همچنین نتایج حاصل نشان داد که افزودن استیک اسید و کلسینه کردن پوشش‌ها در دمای ۴۵۰°C و ۶۵۰°C باعث افزایش تخریب حدود بیش از ۸۰٪ اسید آلی شد. پس می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از استیک اسید به عنوان بهبود دهنده در فرایند تهیه TiO₂ به افزایش ویژگی فتوکاتالیستی آن کمک شایانی می‌کند.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه صنعتی سهند به ویژه مرکز تحقیقات مواد نانوساختار به علت پشتیبانی مالی این پژوهش و به دلیل در اختیار گذاشتن امکانات آزمایشگاهی و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

[1] S. Park, J. Park, J. Heo, B. Y. Hong, and J. Hong, "Growth behaviors and biocidal properties of titanium dioxide films depending on nucleation duration in liquid phase deposition," Applied Surface Science, 425, 547-552, 2017.

[2] L. Lopez, W. Daoud, and D. Dutta, "Preparation of large scale photocatalytic TiO₂ films by the sol-gel process," Surface and Coatings Technology, 205, 251-257, 2010.

[3] J. Rathousky, V. Kalousek, V. Yarovy, M. Wark, and J. Jirkovsky, "A low-cost procedure for the preparation of mesoporous layers of TiO₂ efficient in the environmental clean-up," Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 216, 126-132, 2010.

[4] K.-W. Weng and Y.-P. Huang, "Preparation of TiO₂ Thin Films on Glass Surfaces with Self-cleaning Characteristics for Solar Concentrators,"

- [17] S. Somasundaram, "Novel Approaches To Photoassisted Deposition Of Semiconductors And Nanocomposite Materials," *Chemistry & Biochemistry*, 409, 101-106, 2007.
- [18] V. Augugliaro, V. Loddo, M. Pagliaro, and G. Palmisano, *Clean by Light Irradiation: Practical Applications of Supported TiO₂*. Royal Society of Chemistry, 2010.
- [19] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides," *Progress in Solid State Chemistry*, 18, 259-341, 1988.
- [20] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, and J. Livage, "Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid," *Journal of Non-crystalline solids*, 89, 206-216, 1987.
- [21] A. A. Silahua-Pavón, "Production of 5-HMF from glucose using TiO₂-ZrO₂ catalysts: effect of the sol-gel synthesis additive," *Catalysis Communications*, 129, 705-723, 2019.
- [22] T. Zhang, Y. Liu, Y. Rao, X. Li, D. Yuan, S. Tang, Q. Zhao, "Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ with acetylene black and persulfate for degradation of tetracycline hydrochloride under visible light", *Chemical Engineering Journal*, 384 123-350, 2020.
- [23] S. Abbad, K. Guergouri, S. Gazaout, S. Djebabra, A. Zertal, R. Barille, M. Zaabat, "Effect of silver doping on the photocatalytic activity of TiO₂ nanopowders synthesized by the sol-gel route", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 103-718, 2020.
- [24] Z. Sayyar, A. A. Babaluo, and J. Rahbar-Shahrouzi, "Kinetic study of formic acid degradation by Fe³⁺ doped TiO₂ self-cleaning distribution," *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 12792-12809, 2018.
- [11] G.-J. Yang, C.-J. Li, K.-X. Liao, X.-L. He, S. Li, and S.-Q. Fan, "Influence of gas flow during vacuum cold spraying of nano-porous TiO₂ film by using strengthened nanostructured powder on performance of dye-sensitized solar cell," *Thin Solid Films*, 519, 4709-4713, 2011.
- [12] V. Bolis, C. Busco, M. Ciarletta, C. Distasi, J. Erriquez, I. Fenoglio, S. Livraghi, and S. Morel, "Hydrophilic/hydrophobic features of TiO₂ nanoparticles as a function of crystal phase, surface area and coating, in relation to their potential toxicity in peripheral nervous system," *Journal of colloid and interface science*, 369, 28-39, 2012.
- [13] D. Macwan, P. N. Dave, and S. Chaturvedi, "A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications," *Journal of materials science*, 46, 3669-3686, 2011.
- [14] L. Zhao and J.-s. Lian, "Effect of substrate temperature on structural properties and photocatalytic activity of TiO₂ thin films," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17, 772-776, 2007.
- [15] Y. Yu, J. Wang, and J. F. Parr, "Preparation and properties of TiO₂/fumed silica composite photocatalytic materials," *Procedia Engineering*, 27, 448-456, 2012.
- [16] E. Pipelzadeh, M. Valizadeh-Derakhshan, A. Babaluo, M. Haghghi, and A. Tavakoli, "Formic Acid Decomposition Using Synthesized Ag/TiO₂ Nanocomposite in Ethanol-Water Media Under Illumination of Near UV Light," *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7, 78-86, 2011.

nanostructure surfaces prepared by cold spray," Applied Surface Science, 335, 1-10, 2015.

[25] R. A. Spurr and H. Myers, "Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer," Analytical Chemistry, 29, 760-762, 1957.

[26] Y. Masuda and K. Kato, "Synthesis and phase transformation of TiO₂ nano-crystals in aqueous solutions," Journal of the Ceramic Society of Japan, 117, 373-376, 2009.

[27] C.-S. Kuo, Y.-H. Tseng, C.-H. Huang, and Y.-Y. Li, "Carbon-containing nano-titania prepared by chemical vapor deposition and its visible-light-responsive photocatalytic activity," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 270, 93-100, 2007.

[28] I. Ganesh, "Preparation and characterization of Fe-doped TiO₂ powders for solar light response and photocatalytic applications," Processing and Application of Ceramics, 6, 21-36, 2012.

[29] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, J. A. Vyvyan, Introduction to spectroscopy, Cengage Learning, 4th ed., 2008.

[30] R. Dholam, N. Patel, M. Adami, and A. Miotello, "Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr-or Fe-doped TiO₂ composite thin films photocatalyst," International Journal of Hydrogen Energy, 34, 5337-5346, 2009.



Investigating the effect of acetic acid on the synthesis yield of TiO₂ nanoparticles by sol-gel method and evaluation of their photocatalytic property in preparing self-cleaning surfaces

Z. Sayyar, A. A. Babaluo*, J. Rahbar Shahrouzi*

Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz.

Abstract: In this research, a preliminarily stable sol of titanium dioxide was synthesized by the addition of acetic acid as a promoter in order to increase the yield of TiO₂ synthesis. The formation of active anatase phase was confirmed by X-ray powder diffraction analysis and the crystal size of 10–22 nm was obtained. The specific surface area found to be 93.65 m²/g for the synthesized samples. Hereafter, the synthesized TiO₂ sols were coated, as a thin layer of nanostructured TiO₂, on the surface of ceramic via the cold spray method. The contact angle measurement of the coated surfaces exhibited that the use of these coatings has led to the formation of super-hydrophilic surfaces. Eventually, the photocatalytic activity of the coated samples was examined by the degradation of formic acid under the visible light. It was shown that the calcination of coated surfaces can improve the photocatalytic activity of the coated samples. Consequently, the use of acid acetic as a promoter in the synthesis of TiO₂ nanoparticles can significantly improve the photocatalytic properties.

Keywords: TiO₂ sol, Cold spray, Nanostructured coatings, Self-Cleaning, Photocatalytic activity.