AMNC
available online @ amnc.ir
نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین- ۲۱ (۱۳۹۶)۱۵۲۹-۱۵۲۵

پوشش های خودتمیز شونده بر پایه ی دی اکسید تیتانیوم جهت استفاده در بناهای تاریخی

پونه کاردر

استادیار، موسسه ی پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش

چکیده

ابداع و کاربرد پوشش های خود تمیزشونده باعث ایجاد یک سامانه ی حفاظتی برای سطوح تاریخی، کاهش رسوب آلودگی ها، گرد و خاک آغاز فرایندهای تجزیه ی خارجی به دلیل پدیده ی گرد و غبار می شود. در این پروژهش، پوششی بر پایه ی دی اکسید تیتانیوم تهیه شد و سپس روی سطوح سنگ تراورتن اعمال و مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج مشاهدات و آزمون های مختلف، ماهیت پوشش را تعیین و تشکیل بلورهای آناتاز را تایید کردند. رفتار آبدوست روی سطح در اثر اعمال پوشش های بر پایه ی دی اکسید تیتانیوم مشاهده گردید. همچنین اثر خودتمیزشوندگی فوتوکاتالیزری با استفاده از ماده ی رنگزای آلی ردآمین B ارزیابی شد.

تاریخ دریافت:
۹۶/۳/۳

تاریخ پذیرش:
۹۶/۵/۱۰

واژگان کلیدی

پوشش های خود تمیز شونده، دی اکسید تیتانیوم، بناهای تاریخی

عهده دار مکاتبات: kardar@icrc.ac.ir

۱) مقدمه

در میان فناوری های جدید، نانو فناوری روشی نوید بخش،موثر و کاربردی در تبدیل مواد ساده به مواد هوشمند محسوب می شود. برای تحقق پوشش های شفاف خودتمیزشونده روی انواع مختلف سطوح، با هدف کاهش عملیات تمیز کردن و نگهداری و بنابراین کاهش هزینه های آنها و بهبود کیفیت سطوح آماده سازی شده، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم می تواند استفاده شوند [۱-۳]. قابلیت خودتمیزشوندگی دی اکسید تیتانیم به دلیل اثر هم افزایی خواص القایی نوری آن می باشد که با نور خورشید فعال می شود: ابرآبدوستی و کاتالیزری نوری [۴-۷]. تحت تابش ماوراء بنفش، دی اکسید تیتانیوم ابرآبدوست می شود، بنابراین یک فیلم آب یکنواخت روی سطوح آماده سازی شده تشکیل می گردد که از تماس بین آلودگی خارجی و خود زیرآیند جلوگیری می کند، به این ترتیب از بین بردن عوامل گرد و خاک را آسان تر می کند. هم چنین تابش نور ماوراء بنفش می تواند خاصیت کاتالیزری نوری (فتوکاتالیزری) دی اکسید تیتانیوم را فعال کند. این ویژگی امکان تجزیه نوری مواد آلوده کننده آلی و غیرآلی جذب شده یا رسوب کرده روی پوشش های دی اکسید تیتانیوم را با واکنش القا شده با نور خورشید فراهم می کند. دی اکسید تیتانیوم به دلیل داشتن بازده خوب، قیمت ارزان و سازگاری با بسیاری از زیرآیندها، یکی از پرکاربردترین مواد فوتوکاتالیزری به شمار می آید. تشکیل فیلم آب روی سطوح حفاظت شده به همراه تجزیه ی آلودگی ها می تواند اثر واقعی خودتمیزشوندگی را به همراه داشته باشد. در این راه، اخیرا صنعت ساختمان با الهام از طبیعت، توجه زیادی به سطوح آسان تمیزشونده و ضدآلودگی نشان داده است که به راحتی بااستفاده از نانوفناوری می توانند تمیز شوند. برخی مدل های سطوح خود تمیزشونده، درواقع در طبیعت موجود هستند، مانند سطوح برگ های برخی از گیاهان و بال ها و بدن برخی حشرات. انتقال این اثرات خود تمیز شوندگی و ضد آلودگی به سطح با استفاده از نانو مواد و خواص نانو مورفولوژی آنها به دست بشر ممکن به نظر می رسد. هدف این پروژه، امکان سنجی کاربرد دی اکسید تیتانیوم در زمینه ی آثارباستانی، ارزیابی بازده آن و عدم وجود اثرات معکوس روی سطوح سنگی تاریخی حفاظت شده است.

۲) بخش تجربی

۲)۱) نحوه ی سنتز و تهیه ی پوشش

برای به دست آوردن پوشش بر پایه ی دی اکسیدتیتانیوم، یک روش پرکاربرد و بررسی شده، روش سل ـ ژل است [۸]. پوشش تهیه شده در دمای اتاق با روش سل ـ ژل معمولاً آمورف است. از آنجایی که ذرات دی اکسیدتیتانیوم آمورف دارای فعالیت فوتوکاتالیزری (و هم چنین فعالیت خودتمیزشوندگی و ضد آلودگی) ناچیز می باشند، انجام فرایند کریستالیزاسیون برای به دست آوردن دی اکسید تیتانیوم فوتوکاتالیست ضروری است [۹-۱۰]. با استفاده از تتراپروپیل ارتوتیتانیت (TPOT) تهیه شده از سیگما آلدریچ به عنوان پیش ساز تیتانیا، به روش سل ـ ژل یک محلول آبی دی اکسید تیتانیوم تهیه شده است. جهت تهیه محلول حاوی یک درصد وزنی دی اکسیدتیتانیوم، TPOT به صورت قطره ای به اسید اکزالیک محلول در آب دی یونیزه اضافه شد. اگرچه نانو ذرات آناتاز با استفاده از فرایند هیدروترمال از تیتانیای آمورف به دست می آیند، برای آماده سازی سطح سنگ تراورتن، فرایندهای حرارتی اعمال نمی شود، چراکه در اغلب موارد برای سنگ مضر می باشد. در نتیجه دی اکسیدتیتانیوم مستقیماً به صورت حرارتی در خمیر مایع برای رسیدن به فرآیند کریستالیزاسیون لازم، آماده سازی شد. قبل از اعمال پوشش دی اکسیدتیتانیوم بر روی سنگ تراورتن، ابتدا سنگ با آب شسته شده و تا رسیدن به یک وزن ثابت خشک شد. روشهای مختلفی برای اعمال پوشش بر روی سنگ وجود دارد که در این کار از روش پاشش استفاده شد. مطالعه ی دی اکسیدتیتانیوم اعمال شده به عنوان یک آماده سازی سطح نمی تواند به ایجاد محصولات و آنالیز ترکیبات آنها محدود شود. ویژگی ها و کیفیت آماده سازی های بر پایه ی دی اکسیدتیتانیوم به شدت به حالت اعمال و ماهیت زیرآیند انتخابی وابسته می باشد. ویژگی های ماکروسکوپی، نانو ریزساختار و عملکرد پوشش دی اکسیدتیتانیوم به عنوان نتیجه ی رسوب روی تراورتن مورد مطالعه قرار گرفت [۱۱].

۲)۲) بررسی پوشش

ماهیت پوشش به دست آمده بااستفاده از مشاهدات و آزمون های مختلفی تعیین شد. ترکیب سل با پراکنش اشعه ی ایکس در دمای اتاق با استفاده از تابش CuKD بررسی شد. آزمون ها معمولا روی پودر دی اکسیدتیتانیوم به دست آمده از سل بعد از تبخیر آب در دمای ۶۰ درجه ی سانتی گراد انجام شد. اندازه ی بلورها از نتایج XRD براساس معادله ی Sherrer برای ذرات در مقیاس نانو محاسبه شد [۱۲]. به علاوه میانگین اندازه ذرات دی اکسیدتیتانیوم مستقیماً با میکروسکوپ روبشی الکترونی و با تابش نور دینامیک (DLS) تخمین زده شد.

نمونه ها، بااستفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شده و با طیف سنجی پراکنش انرژی اشعه ی ایکس (EDS) بعد از رسوب یک لایه ی نازک طلا بررسی شدند.

۳)۲) آزمون زاویه تماس آب استاتیک

آزمون زاویه ی تماس استاتیک نیز بر اساس استاندارد ایتالیایی UNI EN 15802: 2010 با استفاده از دستگاه Force tensiometer-K100 انجام شد. اندازه گیری ها روی یک نمونه ی پوشش داده شده و یک نمونه ی بدون پوشش با استفاده از قطرات آب به حجم ۵ میکرولیتر و انجام ۱۵ بار اندازه گیری برای هر نمونه انجام شد. لازم به ذکر است که آزمون زاویه ی تماس استاتیک برای اندازه گیری قطرات روی سطوح مسطح و معمولی مناسب می باشد. سطح زیرآیند تراورتن دارای خلل و فرج و زبری زیادی است و بی نظمی های زیادی در سطح آن وجود دارد. به همین دلیل زاویه تماس استاتیک روی تراورتن به شدت تحت تأثیر بی نظمی سطح قرار می گیرد و نتایج باید به دقت در نظر بررسی شود.

٤)۲) بازده خود تمیزشوندگی

از بین بردن گرد و خاک و آلودگی با دی اکسیدتیتانیوم تحت تابش نور ماوراء بنفش با کالریمتری ارزیابی می شود [۱۳-۱۴]. آزمون تجزیه ی نوری ردآمین B برای محمل های هیدرولیک استفاده می شود (UNI 11259: 2010). روش آزمون ردآمین B یک آزمون رنگ بری بر پایه ی اندازه گیری های رنگی می باشد؛ اگرچه از بین بردن ردآمین B با دی اکسیدتیتانیوم یک تجزیه ی شیمیایی واقعی است و فرآیند رنگ بری محسوب نمی شود. ردآمین B یک ماده ی رنگزای آلی می باشد که اغلب به عنوان یک ماده ی رنگزای ردیاب در کاربردهای بیوتکنولوژیکی کاربرد دارد. این ماده ی رنگزا به عنوان عنصر مرجع لکه به دلیل پایداری بالا در مقابل نور آفتاب انتخاب شد (شامل اشعه های ماوراء بنفش) و مقاومت بالاتری در مقابل تجزیه ی نوری در مقایسه با متیلن آبی، دیگر ماده ی رنگزای مورداستفاده در آزمون های خودتمیزشوندگی، نشان داد. به دلیل رنگ قرمز ردآمین B، فقط مختصات رنگی a* برای بررسی رنگ بری فوتوکاتالیزری لکه، استفاده شد. همانطور که در قانون استاندارد UNI ذکر شد، بازده فوتوکاتالیزری به صورت R_t بیان شد:

$$R_t^* = \frac{a^*(0) - a^*(t)}{a^*(0)} \times 100$$

که در این رابطه a* (0) و a* (t) مقادیر اندازه گیری شده ی a* قبل از تماس با نور ماوراء بنفش به ترتیب در انتهای فاز خشک شدن و بعد از t ساعت تابش ماوراء بنفش اندازه گیری می شود.

مقدار میانگین R_t به ازای هر نمونه با در نظر گرفتن میانگین شش اندازه گیری برای هر نمونه بدست آمد. سپس مقدار R_t مربوط به یک آماده سازی خاص استخراج شده بااستفاده از میانگین عددی تمام نتایج به ازای هر نمونه بدست آمد. براساس قانون استاندارد، اگر $R^*_{۴}$<٪۲۰ و $R^*_{۲۶}$<٪۵۰ به عنوان فوتوکاتالیزور در نظر گرفته می شود. برای ارزیابی بهتر اثر خودتمیز شوندگی، با درنظر گرفتن ظاهر اصلی زیرآیند و تفاوت رنگ بین هر نمونه، اندازه گیری کروماتیک به شرایط اولیه تراورتن قبل از رسوب ردآمین B بر اساس معادله زیر نرمالیزه می شود:

$$D_t^* = \frac{|a^*(t) - a^*(rB)|}{|a^*(rB) - a^*(0)|} \times 100$$

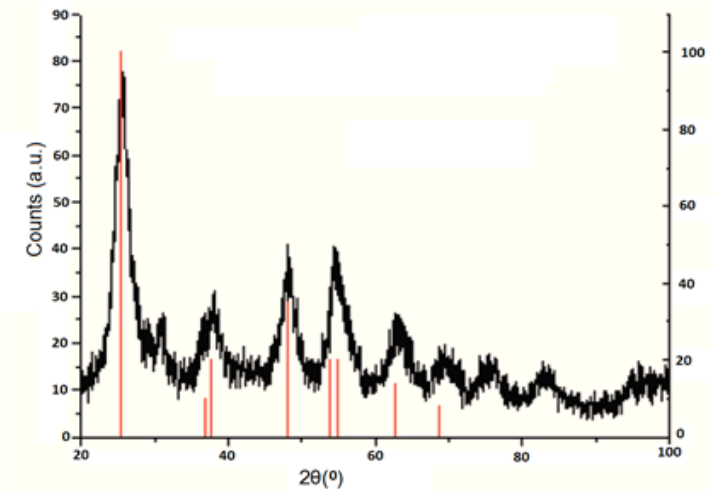
که در این معادله a* (0) میانگین اصلی رنگ قرمز a* بدست آمده با آزمون رنگی قبل از شروع آزمون خودتمیزشوندگی می باشد و a* (rB) مقدار میانگین آن بعد از اعمال و خشک شدن ردآمین، a* (t) مقدار میانگین کئوردینانس a* بعد از t ساعت تماس با نور UVA می باشد. مقادیر میانگین D_t مشابه R_t بدست آمدند.

۳) نتایج و بحث

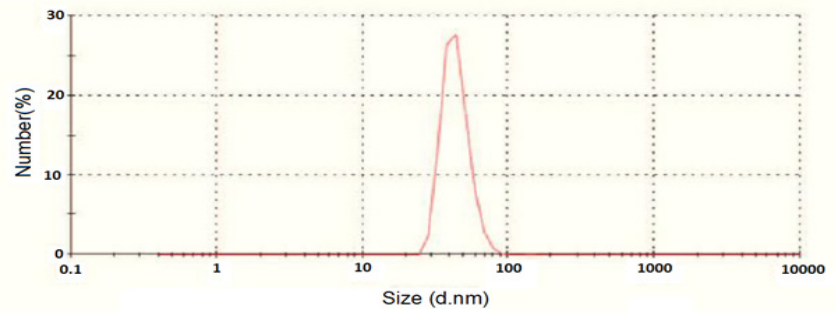
بعد از آماده سازی و رسوب، پوشش ها برای ارزیابی ویژگی هایشان آزمون شدند. قابلیت های خود تمیز شوندگی و ضد آلودگی دی اکسید تیتانیوم آزمایش شدند. به علاوه، برای تضمین سازگاری دی اکسیدتیتانیوم با سنگ آهک، تغییرات زیبایی و قابلیت ترشوندگی زیر آیندهای آماده شده مورد مطالعه قرار گرفتند. در نهایت، در یک مطالعه واقعی برای شبیه سازی کاربرد تیتانیوم برروی سطوح سنگی، مخصوصاً برای اهداف حفاظتی، آماده سازی های انتخاب شده اعمال شدند.

۳) ۱) ماهیت پوشش: خواص ماده و میکرو ساختار آن

علاوه بر خواص ماکروسکوپی پوشش تهیه شده، میکرو ساختار محصولات نیز قبل و بعد از رسوب بر روی زیرآیند سنگ مورد بررسی قرار گرفتند. نوع و ابعاد ذرات تیتانیای به دست آمده برای تعیین بازده فوتوکاتالیزوری پوشش ها بسیار اهمیت دارند، چرا که ذرات نانو دی اکسیدتیتانیوم به شکل آناتاز فعالیت نوری خوبی، نشان می دهند. آنالیز پراکنش اشعه X روی پوشش تهیه شده بعد از خشک شدن در دمای ۶۰ درجه ی سانتی گراد انجام شد. الگوی XRD گزارش شده در شکل ۱، تشکیل بلورهای کوچک آناتاز را تأیید می کند. میانگین اندازه ذرات دی اکسیدتیتانیوم همان طور که از پیک XRD (شکل ۱) توسط فرمول شرر تخمین زده شد، حدود ۴ نانومتر می باشد.

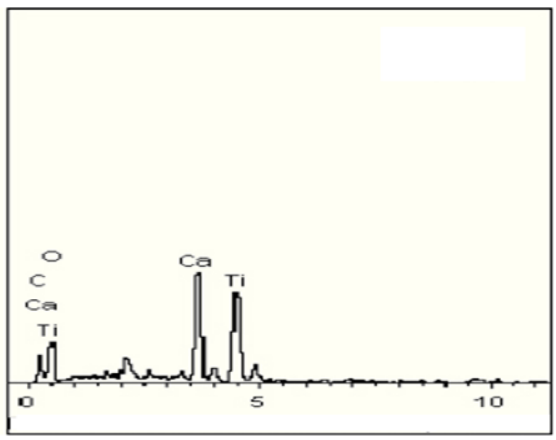


شکل ۱) میانگین اندازه ی ذرات دی اکسید تیتانیم با استفاده از XRD



شکل ۲) میانگین اندازه ی بلور به دست آمده با DLS

تجمعات جزئی بلورهای نانومتری آناتاز نیز مورد توجه قرار گرفتند. این تجمعات جزئی با آنالیز DLS تأیید شد. میانگین اندازه ی بلور به دست آمده با DLS، توزیع اندازه ذره ی باریکی در حدود ۵۰ – ۴۰ نانو متر را در شکل ۲ نشان دهد. دستگاه SEM-EDX برای انجام طیف سنجی EDS استفاده شد و حضور تیتانیا روی سطح سنگ را تأیید کرد. حضور تیتانیوم روی زیرآیندهای آماده شده تأیید شد (شکل ۳).



شکل ۳) آنالیز عنصری و حضور ذرات دی اکسید تیتانیوم با استفاده از SEM-EDX

۳)۲) زاویه تماس استاتیک

تغییرات فیزیکی محتمل ایجاد شده در زیرآیند سنگ با استفاده از پوشش بر پایه دی اکسید تیتانیوم به تغییرات ریزساختاری و ظاهر زیبا محدود نمی شود. از آنجایی که تابش نورماوراء بنفش خورشید، اثر فوق آبدوستی دی اکسیدتیتانیوم را فعال می کند، آنالیز رفتار سنگ های آماده سازی شده با آب اهمیت دارد. قابلیت ترشوندگی بالاتر به طور بالقوه برای سطوح سنگی مضر است. زیرا زیرآیند خیلی زیاد در معرض نفوذ آب قرار می گیرد و بنابراین چرخه های یخ زدگی را طی می کند و به راحتی می تواند عناصر مختلف حمل شده با آب (نمک های محلول، ترکیبات اسیدی/بازی، عوامل بیولوژیک و غیره) را از محیط خارجی جذب کند. نفوذ آب با استفاده از آزمون زاویه ی تماس استاتیک مختلف بررسی شدند. آنالیز زاویه ی تماس استاتیک برای تضمین فعال سازی ابر آبدوستی دی اکسیدتیتانیوم تحت تابش نور فرابنفش خورشید انجام شد. اثر ابر آبدوستی بخشی از فرآیند خود تمیز شوندگی می باشد. بنابراین حضور آن برای تجزیه موثر لکه در ترکیب با فوتوکالیزر ضروری است. اندازه گیری زاویه ی تماس معمولاً روی سطح یکنواخت و صیقلی انجام می شود، بنابراین تعیین زاویه تماس برای سطوح متخلخل و زبر (ناهموار) مانند سنگ، همیشه امکان پذیر نیست و بنابراین نتایج باید به دقت درنظر گرفته شود.

پوشش تک لایه مقدار زاویه‌ی تماس را در مقایسه با مورد بدون پوشش تقریباً ۳۱٪ افزایش می دهد. بنابراین مقادیر زاویه‌ی تماس اغلب به ریزساختاری، زبری و خواص فیزیکی– شیمیایی سنگ بستگی دارد، همان طور که برای این نوع سطوح پیش بینی می شد. ناهمگنی در سطوح سنگی و درون نمونه های جداگانه باعث مقادیر انحراف معیار بسیار بالا می شود؛ به هر حال، به نظر می رسد که پوشش های دی اکسیدتیتانیوم شکل قطرات آب را منظم می کند (حتی اگر انحراف معیار همچنان بالا بماند). شکل نامنظم قطرات آب نیز می تواند به تخلخل سطح و زبری سنگ آهک مربوط شود. نتایج نشان داد که پوشش های بر پایه دی اکسید تیتانیوم یک رفتار آبدوست روی سطح آماده شده القاء می کنند. اما این حالت یک حالت ابرآبدوستی واقعی نیست. به خوبی مشهود است که تحت تابش نور ماوراء بنفش، ویژگی ابر آبدوستی دی اکسیدتیتانیوم تاثیر بیشتری بر روی تنش سطح قطرات آب (و شکل آنها) نسبت به ریزساختاری سطح در زیرآیند و پوشش حاوی دی اکسیدتیتانیوم دارد.

۳(۳) بازده خود تمیز شوندگی

هر دو پارامتر فوتوکاتالیزوری R^* و D^*، مخصوصاً در انتهای آزمون بعد از ۲۶ ساعت تابش فرابنفش بسیار بالا می باشند، اما قسمت اعظمی از تجزیه‌ی لکه در چند ساعت اول آزمون اتفاق می افتد. براساس قوانین استاندارد UNI، ماده می تواند به عنوان فوتوکاتالیزر تعریف شود. پارامتر B^* با اعتبار بیشتری نسبت به R^* می تواند در نظر گرفته شود؛ چرا که حتی رنگ اصلی سطوح را در نظر می گیرد. تجزیه در ابتدای آزمون بسیار سریع می باشد. سپس سرعت آن کندتر می شود. بنابراین وظیفه‌ی اصلی دی اکسیدتیتانیوم، تسریع فرآیند تجزیه‌ی ردآمین B تحت اشعه‌ی فرابنفش و از بین بردن لکه می باشد.

٤) نتیجه گیری

در این پروژه، پوششی بر پایه‌ی دی اکسیدتیتانیوم به روش سل–ژل تهیه و سپس روی سطوح سنگ تراورتن اعمال شد و خواص آن مورد مطالعه قرار گرفت. ماهیت پوشش به دست آمده با استفاده از مشاهدات و آنالیزهای مختلفی تعیین شد و نتایج XRD، DLS و SEM، تشکیل بلورهای کوچک آناتاز را تأیید کردند. رفتار آبدوست روی سطح در اثر پوشش های بر پایه‌ی دی اکسیدتیتانیوم مشاهده گردید. همچنین اثر خود تمیز شوندگی فوتوکاتالیزری با استفاده از ماده‌ی رنگزای آلی (ردآمین B) اثبات گردید.

٥) مراجع

[۱] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry, 32(2004), 33–177.

[۲] X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. Chemical Reviews, 107(2007), 2891–2959.

[۳] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide. Surface Science Reports, 48(2003), 53–229.

[۴] D. Ollis, Kinetics of photocatalyzed film removal on self-cleaning surfaces: simple configurations and useful models. Applied Catalysis B, 99 (2010), 478–484.

[۵] M.V. Diamanti, M. Ormellese, M.P. Pedeferri, Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide. Cement and Concrete Research, 38(2008), 1349–1353.

[۶] A. Fujishima, T.N. Rao, and D.A. Tryk, Tio2 photocatalysts and diamond electrodes. Electrochimica Acta, 45(2000), 4683–4690.

[۷] A. Fujishima and X. Zhang, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. Comptes Rendus Chimie, 9(2006), 750–760.

[۸] C. Brinker and G. Scherer, Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, 1990.

[۹] S.M. Melpolder, A. W. West, C. L. Bauer, Microhardness characterization of 80/20 mol% TiO2/SiO2 sol-gel films. MRS Proceedings, 239(1991), 371–375.

[۱۰] M. Mallak, M. Bockmeyer, P. Löbmann, "Liquid phase deposition of TiO2 on glass: Systematic comparison to films prepared by sol-gel processing. Thin Solid Films, 515(2007), 8072–8077.

[۱۱] L. Pinho, M.J. Mosquera, Titania-silica nanocomposite photocatalysts with application in stone self-cleaning. The Journal of Physical Chemistry C, 115(2011), 22851–22862.

[۱۲] A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi, Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-Crystallite size using XRD. World Journal of Nano Science and Engineering, 2(2012), 154-160.

[۱۳] B. Ruot, A. Plassais, F. Olive, L. Guillot, L. Bonafous, TiO2-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine b-based colourimetric test. Solar Energy, 83(2009), 1794–1801.

[۱۴] UNI Ente Nazionale Italiano di Unificazione, UNI 11259:2008, Determi-nation of the photocatalytic activity of hydraulic binders — rodammina test method, 2008.