AMNC
available online @ amnc.ir
نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین- ۲۲ (۱۳۹۶)۱۵۹۶- ۱۵۸۷

بررسی ویژگی فتوکاتالیستی نانو ذرات کامپوزیتی سنتز شده TiO_2/Ag بر روی پارچه مخلوط پلی‌استر/سلولز از طریق رنگبری متیلن بلو

زهرا مریدی مهدیه[۱و۲]، شهلا شکرریز[۳و*]، فرامرز افشار طارمی[۴]، زهرا شریعتی نیا[۵]

۱ دانشجوی دکتری، پژوهشکده رنگ و پلیمر دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
۲ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
۳ استادیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
۴ استاد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
۵ استاد، گروه مستقل شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

چکیده

در این پژوهش خواص فتوکاتالیستی پارچه‌های مخلوط پلی‌استر/سلولز بارگذاری شده با نانو ذرات کامپوزیتی TiO_2/Ag با دو روش سنتز غیر درجا و درجا بررسی شده است. در هر دو روش درجا و غیر درجا نانو ذرات کامپوزیتی با فرآیند احیای نوری سنتز و بر روی سطح پارچه پوشش داده شده‌اند. برای بررسی خواص فتوکاتالیستی پارچه‌ها، رنگبری متیلن بلو به‌صورت محلول و لکه بر روی پارچه مورد ارزیابی گرفت. بررسی نتایج طیف‌سنج بازتاب- پخشی و طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس نشان دادند که سنتز نقره بر روی نانو ذرات TiO_2 به‌خوبی انجام‌گرفته است. بااین‌وجود، طیف‌سنج پراش اشعه ایکس پیک نقره را نشان نداد که این امر ناشی از مقدار غلظت کم بلورهای نقره بر روی سطح پارچه است. همچنین توزیع یکنواخت نانو ذرات بر روی سطح پارچه با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی و آنالیز صفحه‌ای مپ نشان داده شد. بررسی خاصیت فتوکاتالیستی با استفاده از بررسی تغییرات رنگی محلول رنگی متیلن بلو و لکه رنگی رنگزای متیلن بلو بر روی پارچه نشان می‌دهد که افزودن نانو ذرات نقره بر ماتریس TiO_2 منجر به افزایش رنگبری شده و روش سنتز درجا نسبت به روش متداول غیر درجا خاصیت فتوکاتالیستی بهتری را نشان می‌دهد.

واژگان کلیدی

دی‌اکسید تیتانیوم/نقره، سنتز درجا، نانو ذرات کامپوزیتی، پارچه مخلوط پلی‌استر/سلولز، فتوکاتالیستی

تاریخ دریافت:
۹۶/۶/۱۴

تاریخ پذیرش:
۹۶/۸/۶

عهده دار مکاتبات: shahlashekarriz@aut.ac.ir

۱) مقدمه

اثر فتوکاتالیستی که به‌عنوان خود تمیز شوندگی آب‌دوستی نیز شناخته‌شده است، نوعی اصلاح شیمیایی روی سطح است که در آن از مواد نور حساس برای انجام تصفیه کاتالیستی بر روی سطح بستر استفاده می‌شود. فتوکاتالیست‌ها ذرات خارجی، آلودگی‌ها، گردوغبار، و میکروارگانیسم‌های جذب‌شده را از طریق واکنش‌های فتو شیمیایی اکسیداسیون- احیای در حضور نور تجزیه می‌کنند. مواد خود تمیز شونده آب‌دوست علاوه بر ایجاد عوامل آب‌دوست، خواص دیگری از قبیل خصوصیات ضد بو و ضد میکروب را نیز به وجود می‌آورد [۱]. در این فرآیند مواد نیمه‌هادی اکسید فلزی، نور را جذب کرده و گونه‌های فعالی تولید می‌کند که منجر به اکسیداسیون کامل ترکیبات آلی می‌گردد. دی‌اکسید تیتانیوم یک اکسید فلز نیمه‌هادی با شکاف باند[1] حدود ۳/۲ eV (فاز آناتاز) است، که به‌عنوان فتوکاتالیست برای حذف آلودگی‌های غیر زیست‌تخریب‌پذیر و سمی بکار می‌رود [۲]. به‌طورکلی ترکیب دی‌اکسید تیتانیوم در دریافت بازدهی فتوکاتالیستی بالا دارای محدودیت است که به دلیل ترکیب مجدد سریع حامل‌های بار صورت می‌گیرد [۳].

در این میان مطالعات نشان می‌دهد که فعالیت فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم با فرآیند دپ کردن[2] فلزات کمیاب به دی‌اکسید تیتانیوم یا جفت کردن آن با ترکیبات نیمه‌هادی با انرژی شکاف باند کمتر بهبود می‌یابد [۴]. فلزات کمیاب نظیر نقره، طلا، پالادیم، پلاتین و ... به‌عنوان یک کاتالیست مؤثر برای پیشرفت فعالیت دی‌اکسید تیتانیوم شناخته‌شده است [۵, ۶]. از طرف دیگر، ترکیبات آلی و اکسیدهای فلزی سبب بهبود پایداری نانو ذرات فلزهای کمیاب می‌شنود. بنابراین مواد فتوکاتالیستی و فلزات کمیاب بر روی‌هم تأثیرپذیری متقابل دارند. قیمت کم و توانایی تهیه اکسیدهای فلزی در مقیاس بالا و به‌علاوه اثر متقابل کاتالیستی فلزات کمیاب برای اکسیدهای فلزی سبب افزایش توجه به این دو دسته از مواد گردیده است [۷]. یون فلزات واسطه سبب به دام انداختن حامل‌های بار و درنتیجه کاهش سرعت ترکیب مجدد حامل‌های بار و بهبود کارایی کاتالیزور می‌شود. هنگامی‌که نقره بر روی دی‌اکسید تیتانیوم دپ شده یا رسوب داده می‌شود خاصیت فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم بهبود می‌یابد. این مواد جداسازی الکترون حفره‌ها را افزایش می‌دهند که این امر ناشی از به دام انداختن الکترون‌ها توسط این فلزات است . دپ کردن نقره به دی‌اکسید تیتانیوم دامنه جذب نور را به محدوده طول‌موج‌های مرئی افزایش داده و درنتیجه تهییج الکترون‌های سطح به‌وسیله تشدید پلاسمون تهییج شده توسط نور مرئی را افزایش می‌دهد [۴].

در میان تکمیل‌های جدیدی که امروزه برای منسوجات ایجاد می‌شود، تکمیل خود تمیز شوندگی بسیار موردتوجه است. ازاین‌رو فناوری خود تمیز شوندگی در حال حاضر به‌سرعت در حال پیشرفت است. سطوح خود تمیز شونده‌ای که با مکانیسم آب‌دوستی عمل می‌کنند، تحت عنوان اثر فتوکاتالیستی نیز شناخته می‌شود. در این تکمیل بر روی سطح پارچه یک اصلاح شیمیایی با استفاده از مواد نور فعال ایجاد می‌شود. در این مواد برهم‌کنش‌های فتوشیمیایی اکسایشی-کاهشی در حضور نور منجر به تخریب شیمیایی آلودگی‌ها یا میکروارگانیسم‌های موجود بر روی سطوح می‌گردد. به‌علاوه مواد خود تمیز شونده آب‌دوست علاوه بر ایجاد عوامل آب‌دوست، خواص دیگری از قبیل دفع عفونت و ضد باکتری ایجاد می‌کند. [۸]. به دلیل پتانسیل قابل‌توجهی که الیاف خود تمیز شونده فتوکاتالیستی در بازار تجارت جهانی دارند، کاربرد سطوح خود تمیز شونده به‌صورت جهانی بسیار موردتوجه قرارگرفته است [۹].

در پژوهش‌های گذشته، برای قرار دادن نانو ذرات TiO_2/Ag بر روی پارچه از روش دومرحله‌ای استفاده شده است، بطوریکه در مرحله اول نانو ذرات کامپوزیتی به‌صورت جداگانه سنتز می‌شوند و در مرحله دوم با استفاده از روش‌های سنتز متداول به‌صورت غیر درجا بر روی سطح پارچه بارگذاری می‌شوند [۱۰-۱۲]. همچنین، در چندین مطالعه روش سنتز درجا[3] برای پوشاندن نانو ذرات TiO_2/Ag بر روی سطح پارچه گزارش داده شده است، که با به‌کارگیری بیش از یک مرحله و نیز مواد شیمیایی انجام شده‌اند. میلوسویچ[4] و همکاران سنتز درجا نانو ذرات TiO_2/Ag بر روی پارچه‌های پلی‌استر و مخلوط پلی‌استر/پنبه را گزارش دادند. برای تهیه این پوشش در مرحله ابتدایی، پارچه در سوسپانسیون TiO_2 غوطه‌ور و سپس خشک شد. در مرحله دوم پارچه بارگذاری شده با TiO_2 در محلول آبی نیترات نقره/آلانین/متیل الکل غوطه‌ور شده و در معرض تابش نور خورشید قرار گرفت [۱۳, ۱۴]. الهیارزاده و همکاران پارچه بارگذاری شده با نانو ذرات TiO_2/Ag را با استفاده از محلول NaOH، CTAB، $AgNO_3$، و نانو ذرات TiO_2 با روش سنتز درجا با فرآیند احیای شیمیایی تهیه نمودند .[۱۵] ابید[5] و همکاران نانو ذرات نقره را ابا استفاده از روش احیای شیمیایی بر روی پارچه پنبه‌ای رسوب دادند و در مرحله بعد نانو ذرات TiO_2 را با استفاده از روش هیدروترمال بر روی پارچه بارگذاری شده با نانو ذرات نقره سنتز نمودند [۱۶]. لی[6] و همکاران نیز ابتدا نانو ذرات TiO_2 را با استفاده از روش هیدروترمال بر روی پارچه پنبه‌ای رسوب دادند و سپس نانو ذرات نقره را با استفاده از روش احیای شیمیایی با سود و گلوکز بر روی پارچه سنتز کردند [۱۷].

امروزه استفاده از روش احیای نوری[1] برای تهیه نانو ذرات کامپوزیتی TiO_2/Ag به دلیل زیست سازگار بودن و صرفه‌جویی در مصرف آب، مواد شیمیایی، و انرژی بسیار موردتوجه قرارگرفته است. نانینی[2] و

1Band gap
2Doping
3In situ synthesis method
4 Milosevic
5 Abid
6 Li

همکاران ابتدا با استفاده از پیش ماده تترا ایزوپروپوکسید تیتانیوم، نانوذارت دی‌اکسید تیتانیوم را در دمای ۷۰ °C سنتز نموده و در مرحله بعد نیترات نقره را به دیسپرسیون حاوی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم اضافه کردند. دیسپرسیون حاوی دی‌اکسید تیتانیوم و نیترات نقره تحت تابش لامپ UV قرار گرفت و فرآیند احیای نیترات نقره و سنتز نانوذرات نقره انجام شد [۴]. گنزالز[3] و همکاران دیسپرسیون حاوی پیش مواد بوتوکسید تیتانیوم و نیترات نقره در حلال بوتانول را در دمای ۸۰ °C تحت تابش لامپ UV قرار داده و نانو ذرات کامپوزیتی TiO_2/Ag را تهیه نمودند [۱۸]. در یک مطالعه از تترا ایزو پروپیل اورتوتیتانات به‌عنوان پیش ماده برای تهیه نانو ذرات کامپوزیتی TiO_2/Ag استفاده شده است. در این روش ساده ابتدا نیترات نقره در اتانول حل شد و محلول حاصل به پیش ماده تیتانیوم اضافه‌شده و سپس به‌منظور احیای نیترات نقره تحت تابش لامپ UV قرار گرفت. سوسپانسیون نهایی بر روی پارچه پنبه–پلی‌استر قرار داده‌شد و خواص ضد باکتری آن بررسی گردید [۱۹].

در این مطالعه، نانو ذرات کامپوزیتی TiO_2/Ag با استفاده از دو روش متداول غیر درجا[4] و درجا بر روی پارچه پلی‌استر/سلولز بارگذاری و خواص فتوکاتالیستی پارچه بررسی شد. آنالیزهای طیف‌سنج بازتاب–پخشی، طیف‌سنج پراش اشعه ایکس، و طیف‌سنج پراش اشعه ایکس برای بررسی سنتز نقره بر روی نانو ذرات TiO_2 مورداستفاده قرارگرفت. همچنین توزیع نانو ذرات بر روی سطح پارچه با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی و آنالیز صفحه‌ای مپ[5] بررسی گردید. تأثیر نقره بر خاصیت فتوکاتالیستی TiO_2 با بررسی تغییرات رنگی محلول رنگی متیلن بلو و لکه رنگی رنگزای متیلن بلو بر روی پارچه انجام شد.

۲) بخش تجربی

۲)۱) مواد

نانو ذرات نقره به‌صورت محلول کلوئیدی پایدار ppm ۱۰۰۰ از شرکت نانوساو از کشور ایران تهیه شد. نیترات نقره به‌عنوان پیش ماده برای سنتز نانو ذرات نقره از شرکت مرک آلمان تهیه شد. دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2 Degussa P25) با میانگین اندازه ذرات nm ۲۱ و در صد ترکیب آناتاز به روتیل ۷۸% به ۱۴% و فاز آمورف ۸% از شرکت evonik از کشور آلمان تهیه شده و بدون هیچ خالص‌سازی استفاده شد. پارچه تاری–پودی مخلوط پلی‌استر/سلولز (شامل الیاف پنبه و ویسکوز) با وزن g/m^2 ۱۸۵ از شرکت یزد باف تهیه‌شده است. پارچه شستشو داده‌شده از پود ۱۰۰% پلی‌استر و تار با مخلوط الیاف پلی‌استر/سلولز (۳۵:۶۵) تشکیل شده است.

۲)۲) تجهیزات و روش کار

برای بررسی چگونگی ساختار کریستالی نانو ذرات TiO_2/Ag از طیف‌سنج پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Philips X-Pert MPD ساخت کشور هلند استفاده شده است. تغییرات جذب و پیک جذبی پلاسمون نانو ذرات TiO_2/Ag با استفاده از طیف‌سنج بازتاب–پخشی (DRS) مدل X-Rite Co (Color-Eye 7000A model) در ناحیه طول موج مرئی مورد بررسی قرار گرفت. میانگین اندازه نانو ذرات و ویژگی‌های ریزساختاری پارچه‌های پوشش داده شده با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی گسل میدانی (FESEM) و آنالیز صفحه‌ای مپ مدل Mira 3-XMU نشان داده شد. برای ایجاد لایه هادی بر روی سطح پارچه از پخش کننده–پوشش دهنده طلا مدل Bal-Tec استفاده شد. همچنین FESEM به یک طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) ساخت شرکت SAMX مجهز بود و درصد وزنی عناصر موجود بر روی سطح پارچه با استفاده از آن بررسی شد. برای بررسی خاصیت فتوکاتالیستی پارچه از دو دستگاه طیف‌سنج فرابنفش–مرئی مدل Jenway 6315 و طیف‌سنج بازتاب–پخشی (DRS) استفاده شد. برای اندازه‌گیری شکاف باند، جذب سوسپانسیون نانو ذرات TiO_2 و نانو ذرات کامپوزیتی TiO_2/Ag با استفاده از دستگاه طیف‌سنج فرابنفش–مرئی ثبت شده و محاسبه شکاف باند با استفاده از نرم‌افزار OriginPro انجام گرفته است.

شستشو پارچه: پارچه‌های پلی‌استر/سلولز با استفاده از محلول g/L ۲ دترجنت نانیونیک به مدت min ۳۰ در دمای ۶۰ °C با نسبت L:G → ۴۰:۱ شستشو داده‌شده و در دمای محیط خشک می‌شود.

آماده‌سازی پارچه بارگذاری شده با TiO_2/Ag با روش سنتز درجا: ابتدا ml ۱۰۰ محلول آبی ۰/۰۰۵ % نیترات نقره در آب دی یونیزه شده تهیه شده و به مدت min ۳۰ تحت هم زدن قرار می‌گیرد. سپس مقدار g ۱ نانو مواد TiO_2 توزین شده و در حال هم زدن به‌تدریج به محلول نیترات نقره اضافه می‌شود. دیس پرس تهیه‌شده به مدت min ۳۰ در حمام اولتراسونیک قرار داده می‌شود. پارچه‌های شستشو داده‌شده در دیسپرس تهیه‌شده حاوی نانو ذرات کامپوزیتی $TiO_2/AgNO_3$ به مدت min ۱ آغشته شده و در دمای محیط در برداشت ۷۰% پد می‌شود. پارچه پد شده بلافاصله به مدت یک ساعت تحت لامپ UV-A Philips (۱۰۰ watt) قرار می‌گیرد. مشاهدات نشان می‌دهد که تابش نور UV-A منجر به تغییر رنگ پارچه از سفید به قهوه‌ای می‌گردد. پارچه بارگذاری شده

1Photo-reduction
2Nainani
3Gonzalez
4 Ex situ synthesis method
5 Map analysis

با نانو ذرات TiO_2/Ag در دمای ۱۳۰ °C به مدت ۵ min پخت و در دمای ۱۵۰ °C به مدت ۳ min تثبیت می‌شود. درنهایت در آب مقطر به مدت ۳۰ min در دمای ۶۰ °C شستشو داده شده و در دمای محیط خشک می‌شود.

آماده‌سازی پارچه بارگذاری شده با TiO_2/Ag با روش متداول غیر درجا: دیسپرس تهیه‌شده حاوی نانو ذرات کامپوزیتی $TiO_2/AgNO_3$ به مدت یک ساعت تحت لامپ UV-A در حال هم زدن به‌طور پیوسته قرار می‌گیرد. مشاهدات نشان می‌دهد که تابش نور UV-A منجر به تغییر رنگ دیسپرس از سفید به قهوه‌ای می‌گردد [۴]. پارچه شستشو داده‌شده به مدت ۱ min به دیسپرس حاوی نانو ذرات TiO_2/Ag آغشته شده و در دمای محیط در برداشت ۷۰% پد می‌شود. پارچه پد شده در دمای محیط خشک شده، در دمای ۱۳۰ °C به مدت ۵ min پخت و در دمای ۱۵۰ °C به مدت ۳ min تثبیت می‌شود. درنهایت در آب مقطر به مدت ۳۰ min در دمای ۶۰ °C شستشو داده شده و در دمای محیط خشک می‌شود.

بررسی خاصیت فتوکاتالیستی: پارچه‌های اولیه و تکمیل‌شده را در ۵۰ ml محلول آبی متیلن بلو (w/v%) ۰/۰۰۵ غوطه‌ور کرده و تحت تابش نور UV-A قرار داده می‌شود. با استفاده از بررسی تغییرات رنگی محلول رنگی متیلن بلو با طیف‌سنج فرابنفش–مرئی میزان خاصیت فتوکاتالیستی پارچه‌های پوشش داده شده بررسی می‌شود. همچنین با استفاده از روش لکه‌گذاری بر روی پارچه، لکه رنگی رنگزای متیلن بلو بر روی پارچه قرار داده شده و تحت تابش نور UV-A و نور خورشید قرار می‌گیرد. تغییرات رنگی لکه‌های رنگی با استفاده از طیف‌سنج بازتاب–پخشی اندازه‌گیری می‌شود.

۳) نتایج و بحث

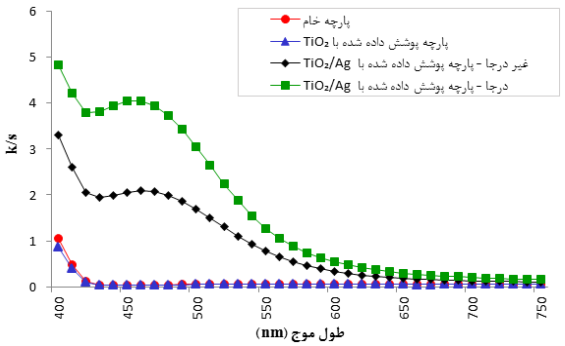
فرآیندهای کم‌مصرف (انرژی و مواد) علاوه بر کاهش هزینه‌ها، به دلیل کاهش ایجاد پساب‌های آلوده، دوستدار محیط‌زیست هستند. لذا موردتوجه دانشمندان و صنعتگران می‌باشد. در این مطالعه یک روش درجا و یک مرحله‌ای جهت احیای نوری نانو ذرات نقره بر نانو ذرات TiO_2 بر روی پارچه بکار گرفته‌شده است. در مکانیسم احیای نوری فتوکاتالیست‌ها، تابش نور فرابنفش منجر به ایجاد الکترون–حفره در TiO_2 می‌شود. درنتیجه ایجاد الکترون–حفره یون‌های نقره در حفره به دام افتاده و درنتیجه نانو ذرات کامپوزیتی TiO_2/Ag تشکیل می‌شوند. در این مکانیسم انتظار می‌رود که شکاف باند نانو ذرات TiO_2 کاهش یابد. محاسبات شکاف باند با استفاده از منحنی جذب–طول موج عدد ۳/۵ را برای TiO_2 نشان می‌دهد. باوجود حضور ۷۸% فاز آناتاز (با شکاف باند ۳/۲ eV) و ۱۴% فاز روتیل (با شکاف باند ۳/۰ eV)، به دلیل حضور ۸% فاز آمورف، مقدار شکاف باند بدست آمده برای TiO2 تهیه شده ۳/۵ بدست آمد. پس از دپ کردن نانو ذرات نقره به TiO2، شکاف باند به ۳/۰ کاهش یافت، که به دلیل وجود پیک پلاسمون در طول موج‌های مرئی رخ می‌دهد. با توجه به کاهش شکاف باند نانو ذرات کامپوزیتی TiO_2/Ag، انتظار می‌رود خواص بهتری به‌ویژه در طول موج‌های ناحیه مرئی برای پارچه‌های پوشش داده شده با این نانو ذرات کامپوزیتی داشته باشیم.

۳)۱) بررسی طیف جذبی مرئی–فرابنفش

مطالعات در سال‌های گذشته نشان می‌دهد که نانو ذرات فلزی نقره دارای باند جذبی قوی می‌باشند که ناشی از اثر تشدید پلاسمون سطحی است. مطابق با تئوری Mie، تشدید پلاسمون سطحی در اثر برهم‌کنش ذرات فلزی کوچک با یک میدان الکترومغناطیسی خارجی توسط نور تهییج شده و درنتیجه یک نوسان همدوس الکترون‌های لایه هدایت (الکترون‌های آزاد) بر روی سطح رخ می‌دهد. هنگامی‌که نانو ذرات کلوئیدی نقره به نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم (که جذب آن در ناحیه امواج فرابنفش است) اضافه می‌شود، به‌تدریج محلول به رنگ قهوه‌ای تغییر رنگ می‌دهد. این تغییرات رنگی را می‌توان به یک باند جذبی در حال رشد در طول‌موج‌های کوتاه‌تر و یا در حدود ناحیه مرئی نسبت داد که این امر ناشی از حضور اثر پلاسمون رخ داده توسط نانو ذرات کلوئیدی است. نمودار ۱ طیف جذبی پارچه‌های اولیه و بارگذاری شده با $TiO_2/AgNO_3$ با استفاده از دو روش متداول غیر درجا و جدید درجا را نشان می‌دهد. پارچه بارگذاری شده با TiO_2/Ag دارای پیک پلاسمون در ناحیه ۴۶۰ nm است. از طرفی در طیف حاصل از نانو ذرات کامپوزیتی TiO_2/Ag دیده می‌شود که پیک جذب به سمت ناحیه مرئی گسترش می‌یابد، لذا با اضافه کردن نانو ذرات نقره به نانو ذرات TiO_2، افزایش جذب در ناحیه مرئی را مشاهده خواهیم نمود. بنابراین، نانو ذرات نقره در این پژوهش سبب بهبود راندمان خاصیت فتوکاتالیستی TiO_2 می‌شود. نتایج به‌وضوح نشان می‌دهد که پیک پلاسمون نقره در پارچه تهیه شده با روش سنتز غیر درجا دارای شدت کمتری نسبت به پیک پلاسمون پارچه تهیه‌شده با روش جدید سنتز درجا است، که این امر نشان‌دهنده بهبود فرآیند جذب و سنتز نانو ذرات نقره با استفاده از روش جدید سنتز درجا می‌باشد.

۳)۲) بررسی ساختار بلوری نانو ذرات

شکل ۱ نتایج حاصل از بررسی طیف پراش اشعه ایکس برای پودر نانو ذرات TiO_2، پارچه پلی‌استر/سلولز تکمیل نشده و پارچه



نمودار ۱) طیف جذبی پارچه‌های اولیه و بارگذاری شده با TiO_2/Ag با استفاده از دو روش سنتز غیر درجا و درجا

پلی‌استر/سلولز بارگذاری شده با نانو ذرات کامپوزیتی TiO_2/Ag را نشان می‌دهد. الگوی پراش اشعه ایکس برای TiO_2 خالص پیک‌هایی با شدت بالا در 2θ ۲۵/۲۸° (۱۰۱)، ۳۶/۷۲° (۱۰۳)، ۳۷/۷۱° (۱۰۴)، ۳۸/۵۲° (۱۱۲)، ۴۷/۹۶° (۲۰۰)، ۵۳/۸۴° (۱۰۵)، ۵۵/۰۹° (۲۱۱)، ۶۲/۶۹° (۲۰۴)، و ۸۰/۶۸° (۱۱۶) را نشان می‌دهد که به فاز آناتاز نسبت داده می‌شوند، و پیک‌هایی با شدت بسیار کم شامل ۲۷/۳۳° (۱۱۰) و ۴۱/۲۲° (۱۱۱) به فاز روتیل دی‌اکسید تیتانیوم نسبت داده می‌شود. پیک‌های شدید ساختار بلوری آناتاز و پیک‌های ضعیف ساختار بلوری روتیل به دلیل درصد بالای ساختار آناتاز نسبت به روتیل است. الگوی پراش اشعه ایکس برای پارچه پلی‌استر/سلولز تکمیل‌نشده چندین پیک در 2θ ۱۴/۸° (۱۰-۱)، ۱۶/۶° (۱۱۰)، ۲۳° (۲۰۰)، ۴۱/۲۲° (۱۱۱) به ساختار سلولزی، و چندین پیک در ۱۷/۵° (۰۱۰)، ۲۲/۷° (۰۱۱)، و ۲۵/۲۸° (۱۰۰) به ساختار پلی‌استر نسبت داده می‌شوند. پس از سنتز درجا نانو ذرات کامپوزیتی TiO_2/Ag بر روی پارچه پلی‌استر/سلولز، پیک‌های مربوط به ساختارهای TiO_2، پلی‌استر و سلولز در الگوی طیف پراش اشعه ایکس دیده می‌شود. اما هیچ‌گونه پیک تازه‌ای مبنی بر حضور نانو ذرات نقره بر روی پارچه ملاحظه نمی‌شود که این امر ناشی از غلظت کم نقره موجود در محیط و درنتیجه کامل نشدن شبکه کریستالی نقره جهت شناسایی با استفاده از دستگاه XRD است. از طرفی این امر گویای این رخداد است که نقره به‌طور یکنواخت بر روی سطح TiO_2 قرارگرفته و توزیع یکنواختی دارد.

۳(۳) بررسی ویژگی‌های ریزساختاری پارچه‌های پوشش داده شده

تصویر ریزساختار سطح پارچه خام و پارچه پوشش داده شده با نانو ذرات کامپوزیتی TiO_2/Ag با دو روش سنتز غیر درجا و درجا در شکل ۲-الف، ۲-ب و ۲-ج نشان داده شده است. تصاویر حاصل از FE-SEM نشان می‌دهد که نانو ذرات با میانگین قطر ۳±۲۸ nm و ۵±۲۷ nm به ترتیب برای روش سنتز غیر درجا و سنتز درجا بر روی پارچه بارگذاری شده است. نانو ذرات سنتز شده با روش درجا اندازه کمتری نسبت به نانو ذرات غیر درجا دارند که این امر می‌تواند به دلیل کنترل بهتر هسته گذاری و رشد نانو ذرات نقره بر روی ذرات دی‌اکسید تیتانیوم باشد. در پارچه‌های تهیه‌شده با روش غیر درجا تجمع ذرات بر روی سطح پارچه دیده می‌شود. بنابراین، در پارچه‌های پوشش داده‌شده با روش سنتز درجا توزیع یکنواخت‌تری نسبت به پارچه‌های پوشش داده شده با روش غیر درجا نشان می‌دهد. یکنواختی بیشتر نانو ذرات کامپوزیتی بر روی سطح پارچه به دلیل پایداری بیشتر محلول در روش سنتز درجا است که این امر منجر به افزایش یکنواختی و کاهش اندازه نانو ذرات می‌شود. در این روش با توجه به قرارگیری یکنواخت نانو ذرات کامپوزیتی TiO_2/Ag بر روی سطح پارچه‌های پلی‌استر/سلولز پیش‌بینی می‌شود که می‌توان ویژگی خود تمیز شوندگی مناسبی را از سطح پارچه دریافت نمود.

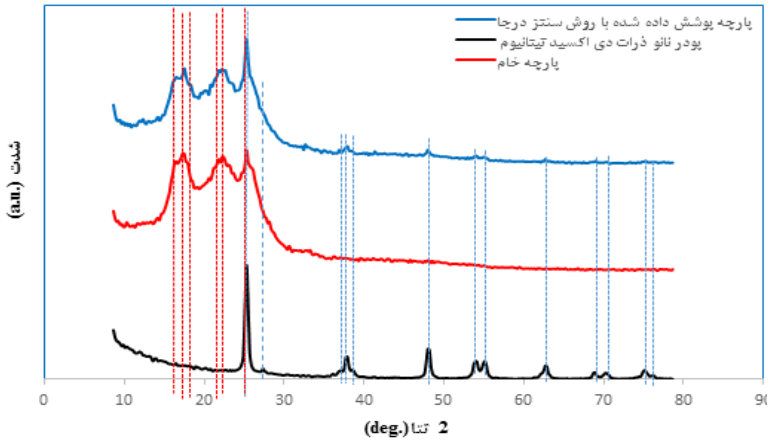
آنالیز صفحه‌ای مپ در شکل ۲-د، ۲-ن و ۲-ه محل و توزیع عناصر تیتانیوم و نقره را نشان می‌دهند. عناصر تیتانیوم و نقره که نشان‌دهنده حضور نانو ذرات کامپوزیتی بر روی سطح پارچه هستند، توزیع نسبتاً یکنواختی را برای روش سنتز درجا نشان می‌دهند. در این تصاویر به‌وضوح دیده می‌شود که تراکم نانو ذرات کامپوزیتی TiO_2/Ag با استفاده از روش جدید سنتز درجا بیشتر از تراکم نانو ذرات کامپوزیتی TiO_2/Ag با استفاده از روش متداول غیر درجا است.

برای دستیابی به نتایج دقیق‌تر، مقدار درصد وزنی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نقره بارگذاری شده بر روی پارچه‌های خام و پارچه پوشش داده شده با نانو ذرات کامپوزیتی TiO_2/Agبا دو روش سنتز غیر درجا و درجا، با استفاده از طیف‌سنج پراش انرژی پرتوایکس بررسی شد. جدول ۱ و شکل ۳ نتایج EDS را نشان می‌دهد. پارچه پوشش داده‌شده با نانو ذرات کامپوزیتی با هر دو روش TiO_2/Ag، حضور عناصر نقره و دی‌اکسید تیتانیوم را به اثبات می‌رساند. نتایج نشان می‌دهد که مقدار نقره رسوب داده شده بر روی سطح پارچه با استفاده از روش جدید سنتز درجا بیشتر از مقدار نقره رسوب بر روی پارچه با استفاده از روش سنتز غیر درجا می‌باشد. در روش سنتز درجا ابتدا دیسپرسیون $TiO_2/AgNO_3$ بر روی سطح پارچه قرار می‌گیرد و نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم هر کدام بصورت مجزا بر روی سطح پارچه بارگذاری می‌شوند. بنابراین بر روی سطح پارچه بستر مناسب و پایداری برای هسته‌گذاری و رشد نانو ذرات نقره ایجاد می‌شود، به‌طوریکه هر کدام از نانو ذرات مجزا به عنوان یک هسته عمل می‌کنند. این در حالیست که در روش غیر درجا دیسپرسیون از ناپایداری بیشتری برخوردار است و

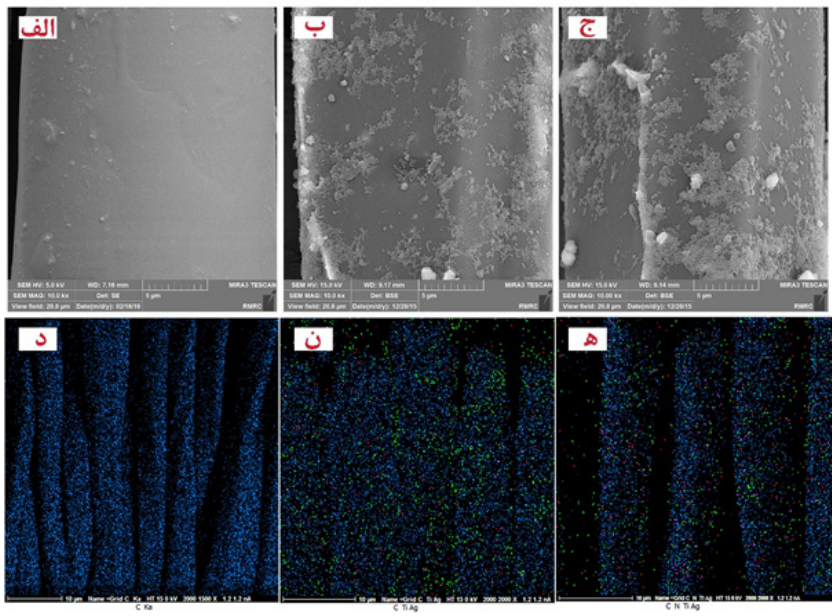
در نتیجه نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌سرعت تجمع یافته و تعداد هسته‌های مجزا برای شروع سنتز نقره کاهش می‌یابد. همچنین گروه‌های هیدروکسید موجود بر روی سطح پارچه به‌عنوان یک کاهنده ضعیف عمل کرده و درنتیجه منجر به هسته‌گذاری بیشتر در روش سنتز درجا می‌شود. بنابراین راندمان احیای نقره بر روی نانو ذرات TiO_2 با روش جدید سنتز درجا افزایش می‌یابد.

۳)٤) بررسی ویژگی خود تمیز شوندگی پارچه‌ها

میزان رنگبری لکه متیلن بلو برای بررسی خواص فتوکاتالیستی پارچه خام و پوشش داده شده با دو روش سنتز غیر درجا و درجا در شکل ۴ و جدول ۲ مورد ارزیابی قرارگرفته است. از پارچه خام به‌عنوان نمونه شاهد استفاده شد. پارچه‌های لکه‌گذاری شده با محلول رنگی متیلن به ترتیب به مدت ۶، ۱۲، ۱۸ و ۲۴ ساعت تحت تابش نور روز قرارگرفته و تغییرات ΔE آن‌ها ثبت گردید. جدول ۲ نتایج حاصل از رنگبری لکه متیلن بلو برای پارچه‌های خام و پوشش داده شده با TiO_2 و TiO_2/Ag با دو روش مختلف را نشان می‌دهد. ارزیابی‌ها نشان می‌دهد که حضور نانو ذرات نقره در کنار نانو ذرات TiO_2 سبب افزایش خاصیت فتوکاتالیستی و درنتیجه رنگبری پارچه‌های پلی‌استر/سلولز می‌شود. نانو ذرات نقره منجر به کند شدن فرآیند بازترکیب الکترون–حفره‌های دی‌اکسید تیتانیوم و



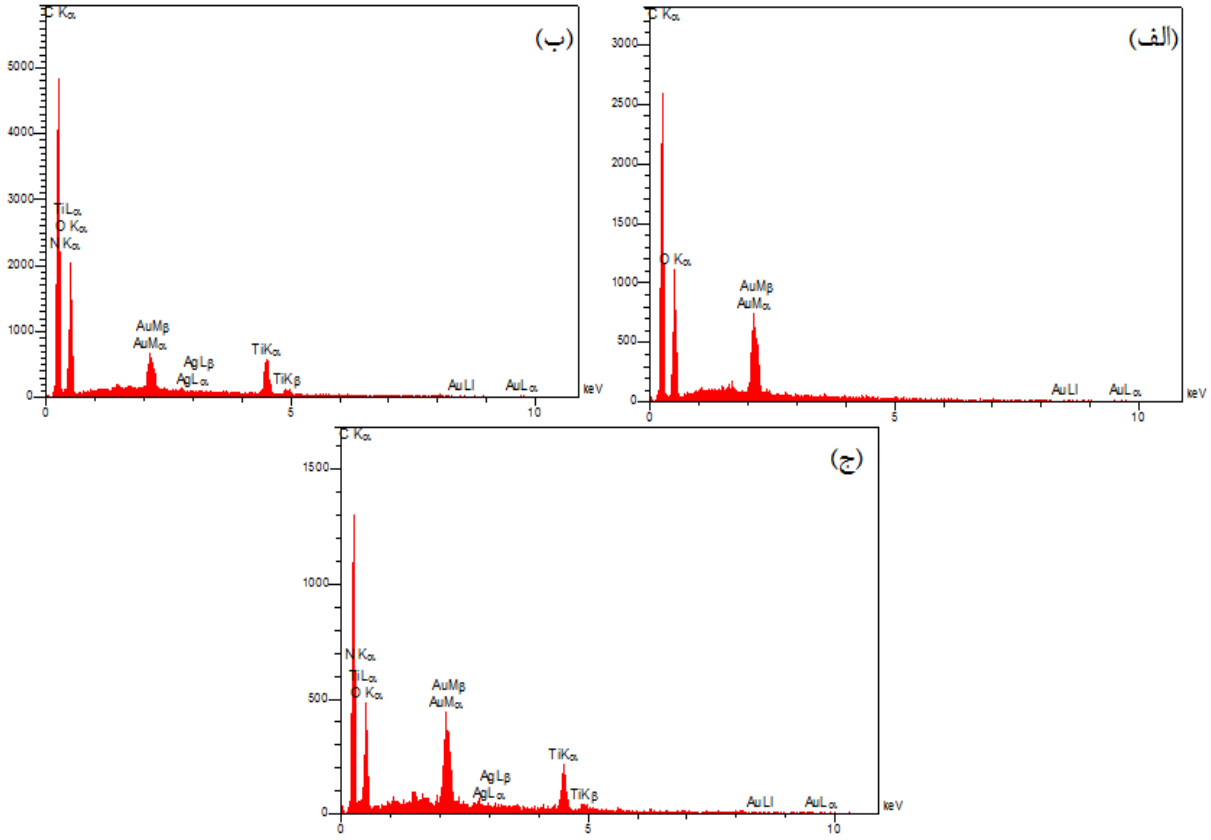
شکل ۱) الگوی پراش اشعه ایکس برای پودر نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم، پارچه پلی‌استر/سلولز خام، و پوشش داده شده با TiO_2/Ag روش سنتز درجا



شکل ۲) تصویر FESEM پارچه‌های بارگذاری شده با نانو ذرات کامپوزیت TiO_2/Ag (الف) خام، (ب) با روش غیر درجا، و (ج) با روش جدید سنتز درجا؛ تصویر مپ (د) خام، (ن) با روش غیر درجا، و (ه) با روش جدید سنتز درجا (سبز: تیتانیوم و قرمز: نقره)

جدول ۱) بررسی طیف پراش انرژی پرتوایکس برای پارچه‌های بارگذاری شده با نانو ذرات کامپوزیتی TiO_2/Ag

عنصر	درصد وزنی		
	پارچه خام	پارچه بارگذاری شده با روش غیر درجا	پارچه بارگذاری شده با روش سنتز درجا
C	۷۲/۵۶	۵۷/۸۱	۵۴/۷۶
O	۲۱/۳۹	۳۴/۴۳	۳۳/۶۷
Ti	-	۳/۹۱	۴/۲۱
Ag	-	۰/۱۹	۰/۲۴
Au	۶/۰۴	۳/۶۳	۷/۱۲



شکل ۳) بررسی طیف‌سنج پراش انرژی پرتوایکس برای پارچه‌های (الف) خام و بارگذاری شده با نانو ذرات کامپوزیت TiO_2/Ag (ب) با روش سنتز غیر درجا، و (ج) با روش جدید سنتز درجا

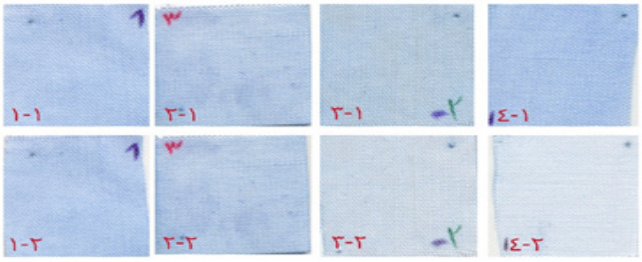
نیز افزایش دامنه جذب نور به محدوده طول‌موج‌های مرئی می‌شود. رنگبری پارچه پوشش داده شده با نانو ذرات کامپوزیتی TiO_2/Ag نسبت به پارچه خام و پارچه پوشش داده شده با TiO_2 به میزان قابل‌توجهی افزایش یافته است. همچنین می‌توان به‌وضوح ملاحظه کرد که میزان رنگبری پارچه‌های پوشش داده شده با روش درجا به مقدار قابل‌توجهی بیشتر از رنگبری پارچه پوشش داده شده با روش غیر درجا است. این افزایش راندمان رنگبری در روش سنتز درجا به دو دلیل رخ می‌دهد. اول روش سنتز درجا منجر به افزایش سنتز نانو ذرات نقره بر روی سطح نانو ذرات TiO_2 می‌شود. زیرا در این روش تمام نانو ذرات نقره‌ای که در اثر تابش سنتز می‌شوند، درنهایت یا بر روی سطح نانو ذرات TiO_2 و یا بر روی سطح پارچه رسوب می‌کنند. دوم در این روش علاوه بر احیای نوری توسط تابش UV-A، گروه‌های هیدروکسیل موجود در ساختار سلولزی به‌عنوان یک احیاکننده شیمیایی بسیار ضعیف عمل کرده و منجر

به افزایش سنتز نقره بر روی سطح پارچه می‌شود.

همچنین خواص فتوکاتالیستی پارچه‌های پوشش داده شده با نانو ذرات کامپوزیتی TiO_2/Ag با دو روش سنتز غیر درجا و درجا بررسی شد. برای این بررسی ابتدا پارچه در محلول متیلن بلو غوطه‌ور شده و سپس به مدت ۶ ساعت تحت تابش UVA قرار داده شد. برای بررسی جذب اولیه پارچه و عدم تأثیرگذاری آن بر نتایج، پارچه‌های قرار داده شده در محلول رنگی، به مدت ۳۰ min در تاریکی قرار داده شدند. در این مدت رنگزا به‌صورت سطحی جذب پارچه شده تا درنهایت به تعادل جذب برسد. با تبدیل شدت طول‌موج ماکزیمم به غلظت (با استفاده از نمودار کالیبراسیون)، میزان تخریب رنگزا توسط نانو ذرات موجود بر روی سطح پارچه و خاصیت فتوکاتالیستی آن‌ها ارزیابی شد. نمودار ۲ و جدول ۳ تغییرات متیلن بلو تخریب‌شده در ماکزیمم طول‌موج جذب nm ۶۶۵ تحت تابش نور UV-A برای پارچه‌های خام و پوشش داده شده با استفاده از دو روش مذکور را نشان می‌دهد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که میزان جذب اولیه برای همه پارچه‌ها با افزایش نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نیز افزایش مقدار نانو ذرات نقره بر روی سطح پارچه، افزایش می‌یابد. نمودار نشان می‌دهد که در پارچه بارگذاری شده با روش جدید سنتز درجا، خاصیت فتوکاتالیستی بیشتر رخ می‌دهد و لذا تخریب رنگزا در محلول حاوی این پارچه بیشتر است، که این امر می‌تواند از افزایش میزان نانو ذرات نقره بارگذاری شده بر روی سطح و درنتیجه بهبود راندمان فتوکاتالیستی ناشی شود.

نتیجه‌گیری

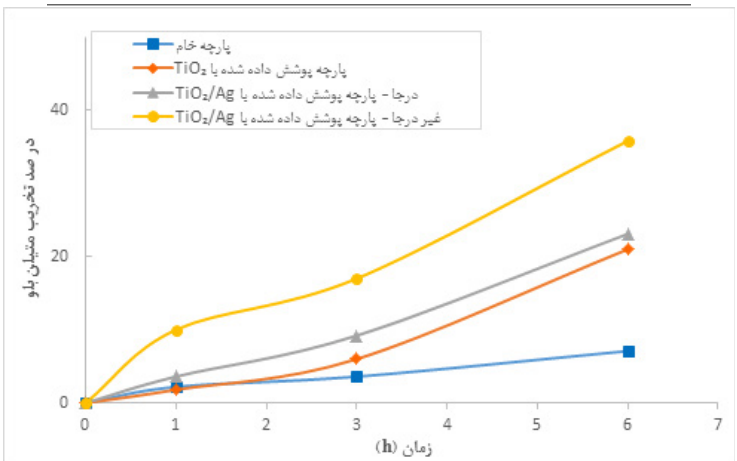
در این کار روش جدید سنتز درجا نانو ذرات TiO_2/Ag بر روی پارچه پلی‌استر/سلولز با روش احیای نوری انجام‌شده است. بررسی سنتز نانو ذرات نقره بر روی TiO_2 با استفاده از طیف‌سنج بازتاب-پخشی حضور پیک پلاسمون را نشان می‌دهد که گویای سنتز نانو



شکل ٤) تغییرات رنگی متیلن بلو قبل (۱) و پس از ۲۴ ساعت تابش UV-A (۲)؛ ۱- پارچه خام، ۲- پارچه بارگذاری شده با TiO_2، ۳- پارچه بارگذاری شده با TiO_2/Ag به روش سنتز غیر درجا، ۴- پارچه بارگذاری شده با TiO_2/Ag به روش سنتز درجا

جدول ۲) مقایسه تغییرات رنگی (RGBΔ) لکه رنگزای متیلن بلو بر روی پارچه‌ها

نمونه	ΔRGB			
	۶ h	۱۲ h	۱۸ h	۲۴ h
پارچه بدون خام	۷/۴۲	۹/۸۳	۱۲/۰۷	۱۳/۵۹
پارچه پوشش داده‌شده با TiO_2	۱۳/۵۹	۱۹/۰۸	۲۵/۵۴	۳۱/۵۴
پارچه پوشش داده‌شده با TiO_2/Ag با روش غیر درجا	۱۶/۶۰	۲۵/۲۸	۳۸/۹۸	۴۵/۶۷
پارچه پوشش داده‌شده با TiO_2/Ag با روش سنتز درجا	۱۹/۸۵	۳۰/۳۵	۴۴/۴۵	۵۲/۷۳



نمودار ۲) تغییرات رنگ محلول رنگی متیلن بلو پس از جذب اولیه در تاریکی به مدت ۳۰ min، و قرار گرفتن در معرض تابش نور UV-A به مدت ۱، ۳، و ۶ ساعت.

جدول ۳) تغییرات رنگ محلول رنگی متیلن بلو پس از جذب اولیه در تاریکی به مدت min ۳۰، و قرار گرفتن در معرض تابش نور UV-A به مدت ۱، ۳، و ۶ ساعت

نمونه	در صد جذب متیلن بلو	درصد تخریب متیل بلو		
	۳۰ دقیقه تاریکی	۱ ساعت	۳ ساعت	۶ ساعت
پارچه خام	۲۰/۸	۲/۲	۳/۶	۷/۱
پارچه بارگذاری شده با TiO_2	۲۳/۴	۱/۸	۶	۲۱
پارچه بارگذاری شده با TiO_2/Ag با روش غیر درجا	۲۵	۳/۶	۹/۲	۲۳/۱
پارچه بارگذاری شده با TiO_2/Ag با روش درجا	۲۸/۸	۱۰	۱۷	۳۵/۸

ذرات نقره با استفاده از این روش جدید می‌باشد. طیف‌سنج پراش اشعه ایکس حضور ساختارهای بلوری نانو دی‌اکسید تیتانیوم، سلولز و پلی‌استر را نشان می‌دهد. بررسی ریزساختار و توزیع نانو ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و مپ بر روی سطح پارچه‌ها نشان می‌دهد که نانو ذرات با سایز ۲۷±۵ nm با یک توزیع نسبتاً یکنواخت با استفاده از روش سنتز درجا تولید شده است. آنالیز عنصری نشان می‌دهد که میزان نانو ذرات نقره‌ای که با استفاده از روش جدید سنتز درجا بر روی سطح پارچه بارگذاری می‌شوند بیشتر از روش متداول غیر درجا است. بررسی اثر فتوکاتالیستی با دو روش بررسی تغییرات رنگی لکه متیلن بلو و بررسی تغییرات رنگی محلول متیلن بلو نشان می‌دهد که روش جدید سنتز درجا بازدهی فتوکاتالیستی و رنگبری بیشتری نسبت به روش سنتز غیر درجا دارد.

۵) مراجع

[۱] Li M, M E Noriega-Trevino, N Nino-Martinez, C Marambio-Jones, J Wang, R Damoiseaux, et al., Synergistic bactericidal activity of Ag-TiO2 nanoparticles in both light and dark conditions, Environmental science & technology, 45, 2011, 8989-8995.

[۲] Nainani R, P Thakur, and M Chaskar, Synthesis of silver doped TiO2 nanoparticles for the improved photocatalytic degradation of methyl orange, Journal of Materials Science and Engineering B, 2, 2012, 52-58.

[۳] Li H, G Zhao, Z Chen, B Song, and G Han, TiO2–Ag Nanocomposites by Low-Temperature Sol–Gel Processing, Journal of the American Ceramic Society, 93, 2010, 445-449.

[۴] Nainani R, P Thakur, and M Chaskar, Synthesis of Silver Doped TiO2 Nanoparticles for theImproved Photocatalytic Degradation of Methyl Orange, Journal of Materials Science and Engineering B, 2, 2012, 52-58.

[۵] He J, I Ichinose, T Kunitake, and A Nakao, In situ synthesis of noble metal nanoparticles in ultrathin TiO2− gel films by a combination of ion-exchange and reduction processes, Langmuir 18, 2002, 10005-100100.

[۶] Jin Z, X Zhang, G Lu, and S Li, Improved quantum yield for photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation over eosin sensitized TiO2—Investigation of different noble metal loading, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 259, 2006, 275-280.

[۷] Chen S F, J P Li, K Qian, W P Xu, Y Lu, W X Huang, et al., Large scale photochemical synthesis of M@ TiO 2 nanocomposites (M= Ag, Pd, Au, Pt) and their optical properties, CO oxidation performance, and antibacterial effect, Nano Research, 3, 2010, 244-255.

[۸] Tung W S and W A Daoud, Self-cleaning fibers via nanotechnology: a virtual reality, Journal of Materials Chemistry, 21, 2011, 7858-7869.

[۹] Yuranova T, R Mosteo, J Bandara, D Laub, and J Kiwi, Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO2/TiO2 coating, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 244, 2006, 160-167.

[۱۰] Messaoud M, E Chadeau, C Brunon, T Ballet, L Rappenne, F Roussel, et al., Photocatalytic generation of silver nanoparticles and application to the antibacterial functionalization of textile fabrics, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 215, 2010, 147-156.

[۱۱] Montazer M, A Behzadnia, and M B Moghadam, Superior self-cleaning features on wool fabric using TiO2/Ag nanocomposite optimized by response surface methodology, Journal of Applied Polymer Science, 125, 2012.

[۱۲] Ye W, J H Xin, P Li, K L D Lee, and T L Kwong, Durable antibacterial finish on cotton fabric by using chitosan-based polymeric core-shell particles, Journal of Applied Polymer Science, 102, 2006, 1787-1793.

[۱۳] Milošević M, M Radoičić, Z Šaponjić, T Nunney, C Deeks, V Lazić, et al., In situ photoreduction of Ag+-ions by TiO 2 nanoparticles deposited on cotton and cotton/PET fabrics, Cellulose, 21, 2014, 3781-3795.

[۱۴] Milošević M, M Radoičić, Z Šaponjić, T Nunney, D Marković, J Nedeljković, et al., In situ generation of Ag nanoparticles on polyester fabrics by photoreduction using TiO2 nanoparticles, Journal of Materials Science, 48, 2013, 5447-5455.

[۱۵] Allahyarzadeh V, M Montazer, N H Nejad, and N Samadi, In situ synthesis of nano silver on polyester using NaOH/Nano TiO2, Journal of Applied Polymer Science, 129, 2013, 892-900.

[۱۶] Abid M, S Bouattour, A M Ferraria, D S Conceição, A P Carapeto, L F V Ferreira, et al., Facile functionalization of cotton with nanostructured silver/titania for visible-light plasmonic photocatalysis, Journal of colloid and interface science, 507, 2017, 83-94.

[۱۷] Li S, T Zhu, J Huang, Q Guo, G Chen, and Y Lai, Durable antibacterial and UV-protective Ag/TiO2@ fabrics for sustainable biomedical application, International journal of nanomedicine, 12, 2017, 2593.

[۱۸] Rodríguez-González V, S O Alfaro, L M Torres-Martínez, S-H Cho, and S-W Lee, Silver–TiO2 nanocomposites: Synthesis and harmful algae bloom UV-photoelimination, Applied Catalysis B: Environmental, 98, 2010, 229-234.

[۱۹] Messaoud M, E Chadeau, C Brunon, T Ballet, L Rappenne, F Roussel, et al., Photocatalytic generation of silver nanoparticles and application to the antibacterial functionalization of textile fabrics, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 215, 2010, 147-156.