

تهیه لایه نازک TiO_2 بر روی زیرلایه کاشی لعاب دیده و تغییر رفتار آبدوستی به آبگریزی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مهسا فخارپور*، فاطمه میرجلیلی، آزاده افخمی

گروه مهندسی مواد سرامیک، واحد میبد، دانشگاه آزاد اسلامی، میبد، ایران

Mahsa.fakharpour@maybodiau.ac.ir*

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۷ آذر ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۱ مرداد ۱۳۹۹

کلید واژه:

پوشش تیتانیوم دی‌اکسید، آبگریزی، آبدوستی، مقاومت به سایش

چکیده:

هدف از این تحقیق ایجاد پوشش TiO_2 بر روی زیرلایه کاشی با استفاده از روش سل-ژل و غوطه‌وری می‌باشد. در ابتدا پوشش TiO_2 از روش سل-ژل تهیه گردید و سپس لایه‌نشانی در سه مرحله با مدت زمان‌های غوطه‌وری متفاوت (۲۰، ۴۰، ۶۰s) انجام گرفت و در نهایت نمونه‌ها در دمای 450°C کلسینه شدند. مشخصات فازی و ریزساختاری نمونه‌ها با استفاده از آنالیز اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد تحلیل قرار گرفت. در نمونه‌های با زمان غوطه‌وری ۲۰ و ۴۰ ثانیه فازهای غالب، فازهای زیرلایه شامل مولایت و کوراندوم می‌باشند، درحالی که در نمونه با زمان غوطه‌وری ۶۰ ثانیه فاز غالب فاز آاناتاز می‌باشد. بررسی‌های ریز ساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که در زمان‌های اولیه لایه‌نشانی، جوانه‌های اولیه TiO_2 تشکیل می‌گردد و با افزایش زمان لایه‌نشانی، پوششی در حدود 50nm روی جوانه‌های اولیه رشد می‌یابند. نتایج میکروسکوپ نیروی اتمی نشان داد که کسر تخلخل سطحی نمونه‌ها و زبری سطح با افزایش ضخامت لایه‌نشانی از نمونه‌ها با زمان غوطه‌وری ۲۰ ثانیه تا زمان غوطه‌وری ۶۰ ثانیه افزایش می‌یابد. برای اصلاح سطح و کاهش انرژی سطحی پوشش TiO_2 از اسید استتاریک استفاده شده است. پس از اصلاح سطح نمونه‌ها، نمونه با زمان غوطه‌وری ۲۰ ثانیه دارای رفتار آبدوست و نمونه‌ها با زمان غوطه‌وری ۴۰ و ۶۰ ثانیه رفتار آبگریزی نشان دادند. زوایای تماس نمونه‌ها با زمان غوطه‌وری ۲۰، ۴۰ و ۶۰ ثانیه به ترتیب $99/01^\circ$ ، $91/23^\circ$ و $74/42^\circ$ به دست آمدند. در نهایت مقاومت به سایش پوشش‌ها با استفاده از آزمون سایش پین روی دیسک ارزیابی شد و میانگین ضریب اصطکاک برای پوشش TiO_2 برای هر سه نمونه ۰/۲ به دست آمد.

۱- مقدمه

پنل‌های خورشیدی [۱۱-۱۳] مورد توجه زیادی واقع شده‌اند. در طبیعت می‌توان به مواد خود تمیزکننده مانند برگ نیلوفر آبی [۱۴، ۱۵]، گل رز [۱۶]، بال‌های پروانه [۱۷] و غیره اشاره کرد. وقتی قطرات آب روی برگ نیلوفر آبی می‌غلطد، ذرات گرد و غبار به همراه خود به حرکت در آورده

امروزه مواد خود تمیزکننده به دلیل کاربردهای آن‌ها در نساجی [۱-۳]، شیشه‌های پنجره‌ها [۴-۶]، مصالح ساختمانی و کاشی‌های سقف [۸، ۷]، آینه ماشین‌ها [۹، ۱۰] و



و باعث تمیزی سطح آن می‌شود.

امروزه مواد خود تمیزکننده به دلیل کاربردهای آنها در نساجی [۱-۳]، شیشه‌های پنجره‌ها [۴-۶]، مصالح ساختمانی و کاشی‌های سقف [۷، ۸]، آینه‌ی ماشین‌ها [۹، ۱۰] و پنل‌های خورشیدی [۱۱-۱۳] مورد توجه زیادی واقع شده‌اند. در طبیعت می‌توان به مواد خود تمیزکننده مانند برگ نیلوفر آبی [۱۴، ۱۵]، گل رز [۱۶]، بال‌های پروانه [۱۷] و غیره اشاره کرد. وقتی قطرات آب روی برگ نیلوفر آبی می‌غلند، ذرات گرد و غبار را به همراه خود به حرکت در آورده و باعث تمیزی سطح آن می‌شود. این مکانیزم به اثر لوتوس معروف است [۱۸]. به طور کلی سطوح خود تمیزکننده به دو دسته سطوح آبدوست و سطوح آبگریز [۲۰، ۱۹] تقسیم می‌شوند. در مورد سطوح آبدوست، قطرات آب روی سطح پخش می‌شوند و یک لایه نازکی از آب را تشکیل می‌دهند. در طول پخش شدن قطرات آب، آلودگی‌های روی سطح شسته می‌شوند. در مورد سطوح آبگریز به دلیل دفع آب و خاصیت چسبندگی کم سطوح، قطرات آب به سرعت روی سطح می‌غلند تا آلودگی‌ها را حذف کنند. زبری سطح و انرژی سطحی پایین دو عامل اصلی در ایجاد سطوح جامد آبگریز و فوق آبگریز است [۲۱-۲۵]. تاکنون روش‌های زیادی برای ایجاد پوشش‌های آبگریز از قبیل پلاسما [۲۶، ۲۷]، سل-ژل [۲۸، ۲۹] و روش الکترواسپینینگ [۳۰، ۳۱] پیشنهاد شده است. اما بعضی از این روش‌ها صرفه اقتصادی ندارند و یا این که برای ابعاد کوچک کاربرد دارند. به منظور دستیابی به سطوح خود تمیز شونده، فرایند سل-ژل یک روش غیراقتصادی برای تولید پوشش‌های کریستالی TiO_2 می‌باشد. اما موضوعات

مختلفی وجود دارد که باید به آن‌ها پرداخته شود تا این پوشش‌ها قابلیت تجاری‌سازی داشته باشند. به منظور استفاده از روش سل-ژل برای دستیابی به لایه‌های بدون ترک، یکنواخت، شفاف و کاملاً چسبنده یکی از اقدامات اساسی در شکل‌گیری لایه پایداری سل می‌باشد که به واکنش تراکم‌پذیری و هیدرولیز آن مربوط می‌شود [۳۲]. اخیراً محققان زیادی در زمینه پوشش‌دهی کاشی با TiO_2 و بررسی خواص خودتمیزکنندگی آنها مطالعاتی انجام داده‌اند. مدا و همکارانش پوشش‌های TiO_2 با فاز آنتاز بر روی کاشی لعاب دیده به روش سل-ژل تهیه و خواص خودتمیزکنندگی آنها را با ارزیابی فعالیت فتوکاتالیستی بررسی کردند. همچنین آن‌ها نشان دادند که این پوشش‌ها بر روی کاشی به مدت سه ماه پایدار می‌باشد [۳۳]. شاکری و همکارانش نیز با دو روش حرارتی و شیمیایی پوشش‌های TiO_2 روی کاشی‌هایی که در پزشکی کاربرد دارند، تهیه و سپس قدرت خودتمیزکنندگی آن‌ها برحسب زمان را بررسی کردند [۳۴]. بررسی تأثیر Al روی پوشش TiO_2 بر روی زیرلایه توسط بارمه و همکارانش صورت گرفت. آن‌ها نشان دادند که پوشش‌های TiO_2 بدون وارد کردن Al دارای ضخامت یکنواخت‌تری هستند. همچنین پوشش‌های TiO_2 به همراه Al فعالیت فتوکاتالیستی و آبگریزی کارآمدتری نسبت به نمونه‌های دیگر پس از تابش اشعه ماوراء بنفش دارند [۳۵]. لی و همکارانش روش جدیدی برای تهیه سطوح فوق آبگریز با جذب اسید استتاریک به طور شیمیایی روی نانوذرات ZnO پیشنهاد کردند [۳۶]. در مقایسه با سورفکتانت‌های دیگر اسید استتاریک به دلیل انرژی سطحی پایین، زیست سازگاری، قیمت پایین و سمیت کم،



ماده مناسبی برای ایجاد آبریزی می باشد [۳۸،۳۷]. اخیراً وانگ و همکارانش با ایجاد نانوساختارهای سلسله مراتبی و قرار دادن در محلول اسید استتاریک توانستند نانوساختارهای فوق آبریز TiO_2 تهیه کنند [۳۹].

از آنجا که TiO_2 به طور ذاتی یک پوشش آبدوست ایجاد می کند می توان با ایجاد اصلاحات روی سطح، آن را به یک پوشش فوق آبدوست یا آبریز تبدیل کرد. هدف از این پژوهش، تهیه پوشش های TiO_2 آبدوست در دمای اتاق به روش غوطه وری بر روی زیرلایه های کاشی در زمان های مختلف (۲۰، ۴۰، ۶۰ s) می باشد. در مرحله دوم تغییر رفتار پوشش های TiO_2 از آبدوستی به آبریزی در محلول اسید استتاریک و اتانول می باشد. هم چنین در نهایت اندازه گیری زاویای پسماند نمونه ها و بررسی مدل آبریزی و مقاومت به سایش نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت های تجربی

۲-۱- مواد اولیه و تجهیزات

مواد اولیه مورد استفاده در این پروژه عبارتند از تیتانیوم ایزوپروپوکسید، اسید کلریدریک و پروپانل (مرک، آلمان) و آب مقطر می باشند. زیرلایه ها، کاشی های کف لعاب دار و بدون لعاب با ابعاد $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ با ضخامت ۷ mm تهیه شده از مجتمع کاشی میبد می باشد.

۲-۲- تهیه لایه نازک TiO_2

برای تهیه پوشش TiO_2 بر روی زیرلایه کاشی از روش سل - ژل استفاده شد. ابتدا ۱۷۰ ml محلول پروپانول به ۱۲ ml محلول تیتانیوم ایزوپروپوکسید اضافه شده و به وسیله همزن

مغناطیسی به هم زده تا محلول یکنواختی به دست آید. سپس ۴ ml اسید کلریدریک ۲ مولار به صورت قطره قطره با فاصله های زمانی ۵ دقیقه به محلول در حال چرخش اضافه شده و در نتیجه محلول زردرنگی به دست آمد (شکل ۱ الف). محلول حاصل به مدت ۴ ساعت به هم زده می شود تا به ژل سفیدرنگی تبدیل گردد (شکل ۱ ب). جزئیات بیشتر مربوط به تهیه پوشش های TiO_2 در این پژوهش در مرجع [۴۰] آمده است.

قبل از لایه نشانی، ابتدا سطح کاشی ها به مدت ۱۵ دقیقه در استن و سپس در الکل به روش اولتراسونیک تمیز می شوند. لایه نشانی در سه مرحله با مدت زمان مشخص به منظور ایجاد ضخامت های مختلف به روش غوطه وری انجام شده است. نمونه های تهیه شده در مرحله اول، دوم و سوم به ترتیب با مدت زمان غوطه وری ۲۰، ۴۰، ۶۰ s را به ترتیب به صورت A1, A2, A3 نامگذاری شدند. نمونه های لایه نشانی شده به مدت ۲ ساعت در داخل آون با دمای 120°C قرار داده و سپس در کوره، ابتدا با دمای 120°C به مدت ۳۰ دقیقه و به مدت ۱ ساعت در دمای 450°C کلسینه شدند. به منظور کاهش انرژی سطحی، نمونه های تهیه شده با پوشش TiO_2 را در محلول اسید سیتریک / اتانول به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق غوطه ور شدند. سپس نمونه ها را از محلول خارج کرده و با آب دی یونیزه شسته و در دمای 60°C خشک شدند. با اندازه گیری زاویه تماس آب با سطح نمونه و نرم افزار ImageJ خواص آبریزی و آبدوستی این لایه ها بررسی شدند. خواص مورفولوژی با استفاده از تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترون SEM (Hitachi S-4100 SEM, Japan) و میکروسکوپ نیروی



ترتیب برای نمونه‌های A1, A2, A3 در شکل ۲ نشان داده شده است. در تمام نمونه‌ها، پیک‌های مستقیم و بلندیمشاهده می‌شود که نشان‌دهنده بلوری بودن ساختار لایه و زیرلایه است. پیک‌های تشکیل شده در نمونه‌های A1 و A2 یکسان می‌باشد. به دلیل مدت زمان کم لایه‌نشانی در نمونه‌های A1 و A2، پوشش نازکی از نانو ذرات TiO_2 (آناناز) بر روی زیرلایه قرار گرفته است ولی فازهای غالب، فازهای زیرلایه شامل کوراندوم (Al_2O_3) (مطابق با کارت شماره ۱۱۲۵-۰۷۱-۰۱) و مولایت (مطابق با کارت شماره ۰۷۷۶-۰۱۵-۰۰) می‌باشد که در شکل نشان داده شده است. درحالی که در نمونه A3 با افزایش مدت زمان لایه‌نشانی (۶۰ s) پیک‌های بیشتری از فاز آناناز (TiO_2) پدیدار می‌شود. به گونه‌ای که با افزایش ضخامت لایه‌نشانی می‌توان به یک فاز پایدار آناناز دست یافت. در واقع حرکت اتم‌های Ti و O در سطح و تشکیل پیوندهای قوی بین Ti-O به صورت جایگاه های هسته‌بندی موجب تغییر پیک‌ها می‌شود. قله پراش نمونه A3 با فاز آناناز در زاویه $2\theta = 25/3^\circ$ مطابق با کارت شماره ۱۱۵۶-۰۸۶-۰۱ (الف)



اتمی (NovaTech NT-MDT, SOLVER) AFM مد غیر تماسی برای بررسی اندازه‌ها، همگنی ساختار، کلوخه‌سازی و زمختی سطح با استفاده از نرم افزارهای J-Microvision, WSXM و نرم افزار متلب انجام گرفت. مشخصات ساختاری نمونه‌های تهیه شده با پراش پرتو ایکس (تابش XRD (Japan Shimadzu, Cuka 40 kV, 30 mA مورد بررسی قرار گرفت. از آزمون سایش پین روی دیسک برای ارزیابی مقاومت به سایش پوشش‌ها استفاده شده است. آزمایش‌های سایش و اصطکاک در دمای محیط تحت نیروی اعمالی ۱۰ N با شعاع حرکت ۵ mm و سرعت چرخش ۰/۱ m/s در مسافت ۱۰۰۰ m توسط دستگاه پین روی دیسک (پین از جنس فولاد ۵۲۱۰۰) انجام شد.

۳- نتایج و بحث

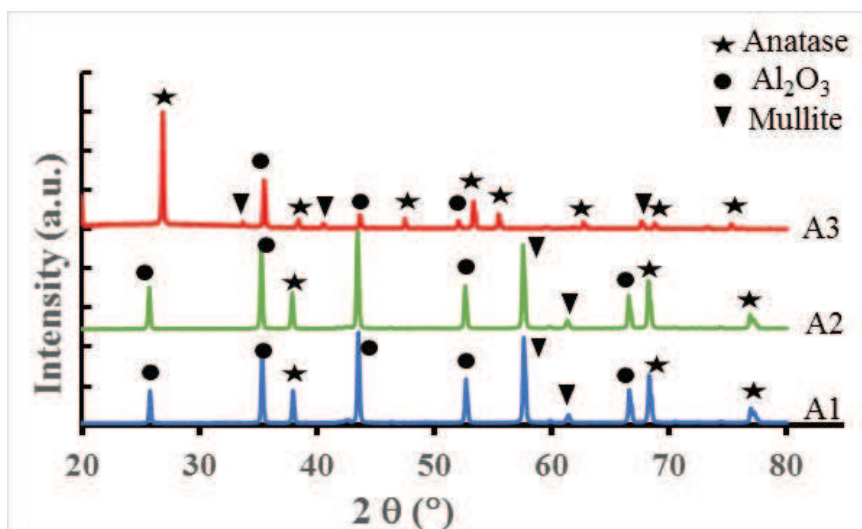
۳-۱- مشخصات ساختاری

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) برای پوشش‌های TiO_2 روی زیرلایه کاشی بعد از کلسینه شدن در دمای 450°C به

(ب)



شکل ۱- (الف) محلول تیتانیوم ایزوپروپوکسید و کلریدریک و (ب) ژل پس از ۴ ساعت چرخش در همزن مغناطیسی



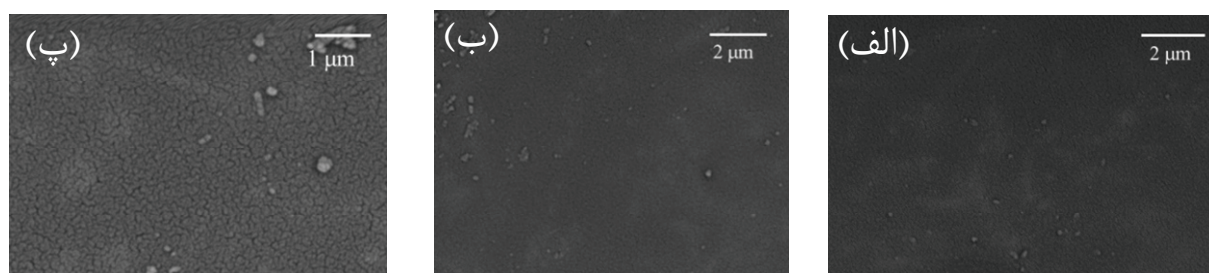
شکل ۲- پراش اشعه ایکس پوشش TiO_2 نمونه‌های A1, A2, A3

می‌تواند ایجاد کننده نقاط رشد برای مراحل بعدی باشد. طبق یافته‌های به دست آمده، تشکیل بلورها به دو مرحله تشکیل هسته‌ها و رشد بلور تقسیم می‌شود [۴۳، ۴۴]. در مرحله اولیه، هسته‌های اولیه TiO_2 روی سطح کاشی تشکیل می‌شود. سپس مطابق با شکل ۳ (پ) رشد در جهت‌های مشخص در راستای هسته اولیه TiO_2 صورت می‌گیرد و باعث می‌گردد چگالی و اندازه دانه‌های میکروساختار TiO_2 با افزایش زمان لایه‌نشانی افزایش گردد، در نتیجه پوشش‌های پیوسته نانوساختار TiO_2 روی زیرلایه کاشی تشکیل می‌شود.

شکل ۴ تصاویر AFM دوبعدی، سه بعدی (ستون‌های (۱) و (۲)) و تغییرات مورفولوژی نانوساختار برحسب زمان لایه‌نشانی نمونه‌های A1, A2, A3 را نشان می‌دهد. داده‌های کمی به دست آمده از نتایج AFM برای تمام نمونه‌های به دست آمده شامل اندازه دانه، کسر تخلخل سطحی، زبری سطحی متوسط و جذر میانگین زبری

بیشترین شدت را نشان می‌دهد که جهت رشد ترجیحی آن در راستای (۱۰۱) می‌باشد. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده در دمای 450°C پوشش‌های TiO_2 در هر سه نمونه، فاز آناز را نشان می‌دهد که با نتایج تحقیقات قبلی [۴۰-۴۲] مطابقت می‌کند.

شکل ۳ (الف-ب-پ) تصاویر سطح پوشش‌های TiO_2 لایه نشانی شده A1, A2, A3 در زمان‌های مختلف لایه نشانی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان می‌دهد. تصاویر SEM نشان می‌دهد که با افزایش مدت زمان لایه‌نشانی (ضخامت لایه‌نشانی) به ترتیب از A1 تا A3 قطر ذرات و در نتیجه فضاهای خالی در سطح افزایش یافته است. همچنین در بعضی از نقاط سطح به دلیل تجمع دانه‌ها در کنار یکدیگر کلوخه‌هایی به وجود آمده است. مطابق با شکل ۳ (الف و ب) می‌توان مشاهده کرد، لایه‌نشانی TiO_2 در زمان ۲۰ ثانیه به خوبی انجام نشده است و نانوذرات بسیار ریزی روی آن ایجاد شده است که

شکل ۳- تصاویر SEM سطح پوشش TiO_2 (الف) A1 (ب) A2 (پ) A3

TiO_2 ایجاد شده به ساختار سلسله مراتبی برگ نیلوفر آبی نزدیک می‌شود. همچنین این پستی و بلندی‌ها باعث افزایش کسر تخلخل سطحی می‌شود. تخلخل‌های تشکیل شده باعث محبوس شدن هوا در این نواحی گردیده و در نتیجه قطرات آب می‌توانند روی برآمدگی‌ها بلغزند.

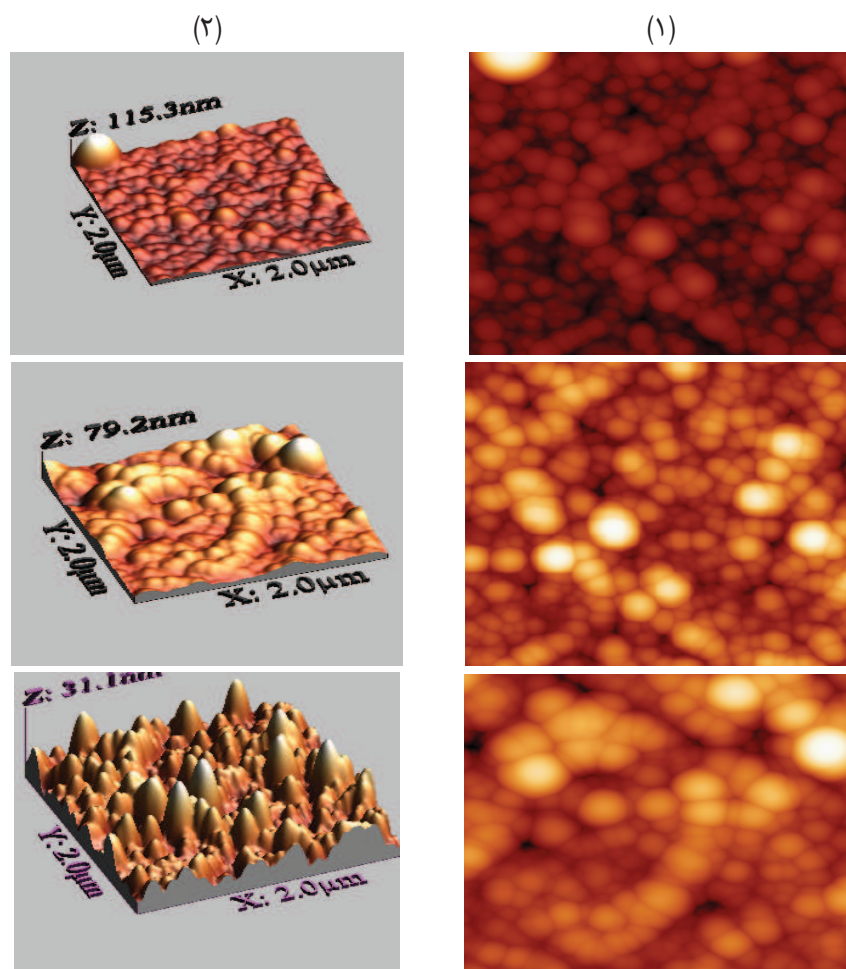
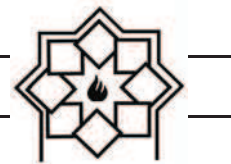
شکل ۵ میانگین توزیع زبری سطح برای نمونه‌های A1, A2, A3 را نشان می‌دهد. نمودار توزیع زبری سطح نشان می‌دهد که زبری در نمونه A1 غیر یکنواخت و در نمونه‌های A2 و A3 تقریباً یکنواخت می‌شود. حضور برجستگی‌هایی با اندازه ۵۰ نانومتر و بالاتر به صورت پراکنده در سطح پوشش و قرارگیری زبری‌هایی با ارتفاع کمتر در میان این برجستگی‌ها حالت دوگانه‌ای را موجب می‌شود. حضور زبری‌ها با اندازه کوچک باعث ایجاد فاصله بین بلندی‌های مرتفع گردیده و سطح در دسترس قطره را کاهش می‌دهد و در نتیجه زاویه تماس افزایش می‌یابد. زبری متوسط سطح و جذر میانگین زبری سطح برای نمونه A3، به ترتیب ۵/۵ nm و ۷/۹۲ nm به دست آمده است که از دو نمونه A1 و A2 بیشتر بوده و در نتیجه زاویه تماس بیشتری خواهد داشت.

سطحی در جدول ۱ آورده شده است. قطر دانه‌ها و کسر تخلخل سطحی با استفاده از نرم افزار J-Microvision به دست آمده است.

جدول ۱- داده‌های ساختاری پوشش TiO_2 نمونه‌های A1, A2, A3

نمونه	اندازه دانه (nm)	تخلخل سطحی (درصد) (%)	زبری سطح (RMS) (nm)	زبری سطح (AVG) (nm)
A1	۹۷/۶۲	۱۲/۲	۳	۲
A2	۹۹/۲۳	۳۰	۳/۴۲	۲/۵۳
A3	۱۱۸/۴۶	۵۲	۷/۹۲	۵/۵۰

با توجه به نتایج به دست آمده در جدول ۱ مشاهده می‌گردد کسر تخلخل سطحی نمونه‌ها و زبری سطح با افزایش ضخامت لایه‌نشانی A1 تا A3 افزایش می‌یابد. همانطور که در شکل ۴ ستون (۲) از تصاویر سه بعدی مشاهده می‌شود، در نمونه A3 تعداد برآمدگی‌ها و در نتیجه پستی و بلندی‌های روی سطح نسبت به دو نمونه A1 و A2 افزایش یافته است. از طرفی دیگر با افزایش این پستی و بلندی‌ها، زبری سطح افزایش یافته و در نتیجه پوشش

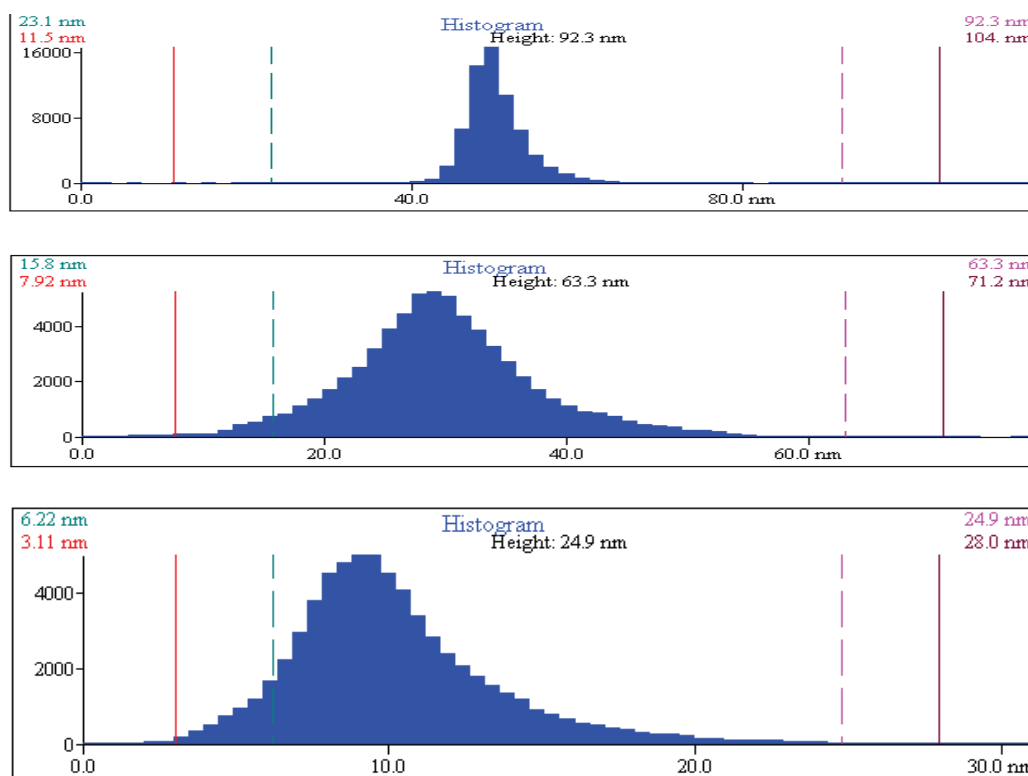


شکل ۴. ستون (۱) تصاویر دو بعدی و ستون (۲) تصاویر سه بعدی AFM پوشش های TiO_2 نمونه های الف (A1) ب (A2) پ (A3)

۳-۲- اثر ترشوندگی پوشش های TiO_2

زاویه تماس سطح جامد نه تنها به زبری سطح بلکه به انرژی سطحی ماده نیز بستگی دارد [۴۷-۴۵]. برای دستیابی به آب گریزی سطحی، لازم است که یک سطح آب گریز با کشش سطحی بسیار پایین همراه با میکرو ساختارهای مناسب ایجاد شود. نانوساختار TiO_2 به طور ذاتی با زاویه تماس کمتر از 90° ، آب دوست است [۴۸، ۴۹].

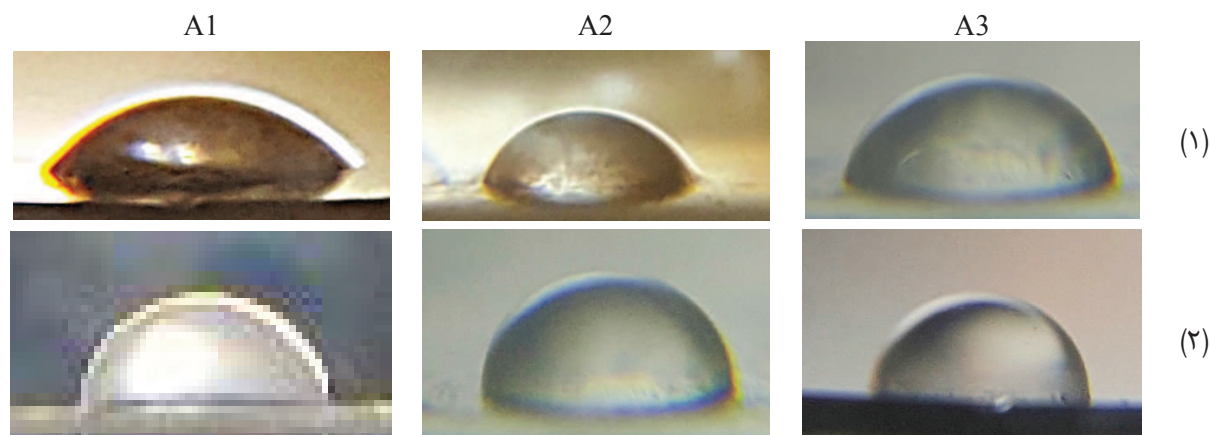
بنابراین، با استفاده از شرایط لایه نشانی و تغییر پارامترهای لایه نشانی، با افزایش زبری سطح می توان سطح پوشش را متخلخل کرد. از طرف دیگر اسیدهای چرب موجب کاهش انرژی سطحی می شوند. لی و همکارانش نشان دادند که اسیدهای چرب با مقدار کربن بیشتر موجب افزایش زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه لایه نازک می شوند [۵۰]. از آنجا که اسید استئاریک $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ دارای ۱۸ کربن می باشد بنابراین، گزینه مناسبی برای کاهش انرژی



شکل ۵. نمودار توزیع اندازه زبری پوشش TiO_2 نمونه‌های الف (A1) ب (A2) پ (A3)

شکل ۶ تصاویر حاصل از زاویه تماس یک قطره آب بر روی سطح پوشش TiO_2 برای سه لایه مختلف A1, A2, A3 قبل و بعد از قرار گرفتن در اسید استتاریک را نشان می‌دهد. نمونه‌های A1, A2, A3 قبل از قرار گرفتن در اسید استتاریک دارای خاصیت آبدوستی هستند، در حالی که نمونه‌های تیمار شده با اسید استتاریک با زاویه تماس بیشتر از 90° رفتار آبگریزی را نشان می‌دهند. بنابراین، تغییر رفتارهای ترشوندگی از آبدوستی به آبگریزی با ترکیب افزایش زبری به دلیل نانوساختارهای سلسله مراتبی و کاهش انرژی سطحی با اسید استتاریک حاصل می‌شود. همچنین لی و همکارانش [۵۰] نشان دادند که لایه نازک

سطحی است. اسید استتاریک با جذب شیمیایی و ایجاد یک تک لایه نازک روی سطح نمونه موجب کاهش انرژی سطحی نمونه (با کاهش سطحی پایین) می‌شود. نمونه‌های تهیه شده در دمای اتاق در محلول اسید استتاریک و اتانول قرار داده و پس از مدت ۴ ساعت نمونه‌ها را از محلول خارج کرده و با آب دیونیزه شسته می‌شود. پس از خشک شدن نمونه‌ها در دمای اتاق، با استفاده از دستگاه زاویه‌سنجی، زوایای تماس برای هر سه نمونه اندازه‌گیری شده است. برای کاهش خطا، آزمایش برای چند قطره آب در مکان‌های مختلف پوشش تکرار شده و سپس میانگین زاویه‌های تماس به دست آورده شده است.



شکل ۶. تصاویر زاویه تماس قطره آب روی پوشش TiO_2 نمونه‌های الف (A1)، ب (A2) و پ (A3) قبل و بعد از غوطه‌وری در

اسید استتاریک

جدول ۲- داده‌های زوایای تماس پوشش TiO_2 نمونه-
های A1, A2, A3 قبل از غوطه‌وری در اسید استتاریک

نمونه	زاویه تماس (deg)	حجم قطره (mm ³)	سطح تماس (mm ²)	سطح قطره (mm ²)
A1	۵۳/۴۹	۲/۴۸	۶/۴	۸/۰۴
A2	۶۵/۹	۲/۷۹	۵/۸	۸/۲۴
A3	۷۴/۱	۲/۵۳	۶/۵۷	۱/۵۸

جدول ۳- داده‌های زوایای تماس پوشش TiO_2 اصلاح
شده با اسید استتاریک

نمونه	زاویه تماس (deg)	زاویه پیش- رونده (deg)	زاویه پس- رونده (deg)	زاویه پسماند (deg)
A1	۷۴/۴۲	۸۷/۴۱	۵۲/۲۱	۳۵/۲۰
A2	۹۱/۲۳	۹۶/۰۸	۶۲/۴۲	۳۳/۶۶
A3	۹۹/۰۱	۱۱۰/۴۱	۷۷/۲۵	۳۳/۱۶

(A3) زاویه تماس نیز افزایش یافته است. به عبارتی نمونه A1 با وجود افزایش زاویه تماس نسبت به حالت قبل از قرارگیری در اسید استتاریک هنوز آبدوست است، در حالی که نمونه های A2 و A3 رفتار آبگریزی دارند. به همین

پوشش داده شده با اسید استتاریک مقاومت حرارتی نسبتاً بالایی دارند و در شرایط محیط پایدار هستند. در دمای بالاتر از ۲۵۰ درجه سانتیگراد زنجیره‌های کربنی اسید استتاریک تجزیه می‌شوند و زاویه تماس سطح لایه با قطره آب به حالت اولیه قبل از پوشش با استتاریک برمی‌گردد.

داده‌های به دست آمده از قطره آب با استفاده از نرم‌افزار ImageJ قبل و بعد از قرار گیری در محلول اسید استتاریک در جداول ۲ و ۳ آورده شده است. از مقایسه داده‌ها استنباط می‌شود که اسید استتاریک باعث افزایش زاویه تماس شده است و رفتار نمونه‌ها از آبدوستی به آبگریزی تغییر یافته است. برای تعیین زوایای پیش‌رونده و پس‌رونده، پس از تعیین زاویه تماس به مقدار ۴۰ میکروگرم آب به قطره اضافه یا کم کرده و سپس زوایای تماس آنها اندازه‌گیری می‌شود. از اختلاف دو زاویه تماس پیش‌رونده و پس‌رونده می‌توان زاویه هیسترسیس یا پسماند را به دست آورد.

نتایج به دست آمده در جدول ۳ نشان می‌دهد که با افزایش مدت زمان لایه‌نشانی از ۲۰ s تا ۶۰ s (نمونه‌های A1 و



۳-۳- مقاومت به سایش و ضد خش

سایش مواد سرامیکی به عوامل مختلفی از جمله خواص ماده، هندسه سطح تماس، زبری سطح، دمای محیط و بار اعمالی بستگی دارد. کلاس سایش قابلیت یک کاشی براق را در برابر سائیدگی و دوام آن به عنوان یک کاشی کف را درجه بندی می کند که این درجه بندی بر روی کاشی های غیر براق وجود دارد. کاشی های سرامیکی که دارای درجه ۱ و ۲ هستند فقط می توانند در دیوارها استفاده شوند. این کاشی ها بیشتر تزئینی بوده و مقاومت چندانی ندارند. کاشی هایی که در دسته ۳ قرار می گیرند مقاومت متوسطی در برابر سائیدگی دارند و بیشتر برای فضاهای مسکونی مناسب هستند. کاشی هایی که کلاس سایش آن ها ۴ است، مقاومت بسیار بالایی در مقابل سائیدگی دارند و از آنها می توان در همه فضاهای مسکونی و تجاری استفاده کرد. از آنجا که اصلاح سطح پوشش TiO_2 با اسید استتاریک هیچ نقشی در مقاومت در برابر سایش ندارد بنابراین، از نمونه های پوشش داده شده با تیتانیوم دی اکسید A1, A2, A3 تست سایش گرفته شده است. نتایج تست سایش نمونه های لایه نشانی شده تیتانیوم دی اکسید A1, A2, A3 در جدول ۴ نشان داده شده است. هر سه نمونه، مقاومت به سایش خوبی را نشان می دهند و مدت زمان لایه نشانی روی مقاومت به سایش تأثیری نداشته است. با اعمال نیروی 10N در دمای محیط روی نمونه ها، میانگین ضریب اصطکاک برای پوشش TiO_2 برای هر سه نمونه 0.2 به دست آمده است که این می تواند به دلیل وجود نانوذرات تیتانیوم روی سطوح نمونه های A1 و A2 و تشکیل لایه نازک TiO_2 روی سطح نمونه A3 می باشد که باعث

ترتیب زوایای پیش رونده و پس رونده نیز با افزایش مدت زمان لایه نشانی (افزایش ضخامت) افزایش یافته است. زاویه پسماند در سطوح آبگریز یک پارامتر مهم می باشد که نشان دهنده چسبندگی ساختار است.

بطور کلی دو نوع ساختار آبگریز وجود دارد:

۱- ساختارهای آبگریز برگ نیلوفر آبی یا مدل لوتوس که دارای زاویه تماس بزرگ با زاویه پسماند کوچک می باشند. در زاویه پسماند کوچک ساختار چسبندگی ضعیفی با قطره مایع وجود دارد در این نوع سطوح قطرات مایع روی سطح لغزان هستند که با حرکت قطره مایع یا آب روی سطح گرد و غبار و آلودگی ها را به همراه خود جمع کرده و سطح را تمیز می کند [۵۱، ۵۲].

۲- ساختارهای آبگریز گلبرگ رز یا مدل رز که دارای زاویه تماس بزرگ با زاویه پسماند بزرگ می باشند. به عبارتی زاویه پسماند بزرگ نشان دهنده چسبندگی زیاد بین قطره مایع و سطح است. در این سطوح قطره آب روی سطح چسبیده و با وارون کردن سطح نیز ممکن است قطره از سطح جدا نشود که به این سطوح، سطوح آبگریز چسبنده می گویند [۵۱، ۵۲].

با توضیحاتی که در بالا بیان شد نمونه های A2 و A3 اصلاح شده با اسید استتاریک، نمونه های آبگریز با مدل گلبرگ رز هستند زیرا زاویه پسماند آنها نسبتاً بزرگ می باشد (بیشتر از 20°) [۵۲].

با مقایسه نمونه های تهیه شده TiO_2 اصلاح شده با ساختارهای آبگریز دیگر در طبیعت مانند ساختار پای مارمولک مشاهده می شود زیرا ساختار پای مارمولک ساختاری آبگریز با چسبندگی زیاد است.



پوشش‌های TiO_2 با غوطه‌وری در اسید استتاریک اصلاح گردید. نتایج نشان داد نمونه با زمان غوطه‌وری ۲۰ ثانیه دارای رفتار آبدوست می‌باشد و رفتار نمونه‌ها با مدت زمان لایه‌نشانی ۴۰ و ۶۰ ثانیه از آبدوستی به آگریزی تغییر می‌یابد. بررسی‌ها نشان داد که زوایای تماس نمونه‌های A1، A2 و A3 به ترتیب $99/01^\circ$ ، $91/23^\circ$ و $74/42^\circ$ می‌باشند همچنین هر سه نمونه دارای مقاومت به سایش خوبی می‌باشند.

مراجع:

- [1] Qi, K., Daoud, W. A., Xin, J. H., Mak, C. L., Tang, W., & Cheung, W. P. Self-cleaning cotton. *Journal of Materials Chemistry*, 16(47), 4567-4574, 2006.
- [2] Tung, W. S., & Daoud, W. A. Self-cleaning fibers via nanotechnology: a virtual reality. *Journal of Materials Chemistry*, 21(22), 7858-7869, 2011.
- [3] Yaghoubi, H., Taghavinia, N., & Alamdari, E. K. Self cleaning TiO_2 coating on polycarbonate: surface treatment, photocatalytic and nanomechanical properties. *Surface and coatings technology*, 204(9-10), 1562-1568, 2010.
- [4] Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., & Watanabe, T. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, 388(6641), 431-432, 1997.
- [5] Parkin, I. P., & Palgrave, R. G. Self-cleaning coatings. *Journal of materials chemistry*, 15(17), 1689-1695, 2005.
- [6] Mills, A., Lepre, A., Elliott, N., Bhopal, S., Parkin, I. P., & O'Neill, S. A. Characterisation of the photocatalyst

افزایش مقاومت به سایش می‌گردد. زیرا در هنگام سایش، پوشش از سطح جدا نشده است. با ارزیابی مقایسه‌ای داده‌ها و میانگین ضریب اصطکاک یکسان برای نمونه‌ها می‌توان برحسب سایش آن‌ها را در کلاس ۴ (خوب) قرار داد.

جدول ۴- نتایج تست سایش پوشش TiO_2 نمونه‌های A1، A2، A3

نمونه	ابعاد نمونه (mm)	تعداد آزمون	کلاس سایش
A1	۱۰×۱۰	۸	۴
A2	۱۰×۱۰	۸	۴
A3	۱۰×۱۰	۸	۴

۴- نتیجه‌گیری

پوشش‌های TiO_2 به روش سل-ژل و غوطه‌وری تهیه و در زمان‌های مختلف ۲۰، ۴۰ و ۶۰ ثانیه بر روی زیرلایه‌های کاشی لایه‌نشانی گردید و در نهایت نمونه‌ها در دمای 450°C کلسینه شدند. نتایج XRD نشان داد در نمونه‌های A1 و A2 به دلیل مدت زمان کم لایه‌نشانی، پوشش نازکی از نانوذرات TiO_2 (آناناز) بر روی زیرلایه قرار گرفته است درحالی که در نمونه A3 با افزایش مدت زمان لایه‌نشانی (۶۰s) فاز غالب، فاز آناناز (TiO_2) می‌باشد. تصاویر SEM نشان می‌دهد که با افزایش مدت زمان لایه‌نشانی به ترتیب از A1 تا A3 قطر ذرات و در نتیجه فضاهای خالی در سطح افزایش یافته است. بطور کلی، سطح پوشش TiO_2 رفتار آبدوستی را نشان می‌دهد که با افزایش مدت زمان لایه‌نشانی پستی و بلندی‌های سطح افزایش یافته و در نتیجه زاویه تماس افزایش می‌یابد. برای تغییر رفتار آبدوستی به آگریزی نمونه‌ها از اسید استتاریک به دلیل انرژی سطحی پایین استفاده شد و سطح



- colloid and interface science, 132(2), 51-68, 2007.
- [15] Barthlott, W., & Neinhuis, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202(1), 1-8, 1997.
- [16] Feng, L., Li, S., Li, Y., Li, H., Zhang, L., Zhai, J., Song, Y., Liu, B., Jiang, L., & Zhu, D. Superhydrophobic surfaces: from natural to artificial. *Advanced materials*, 14(24), 1857-1860, 2002.
- [17] Bixler, G. D., & Bhushan, B. Bioinspired rice leaf and butterfly wing surface structures combining shark skin and lotus effects. *Soft matter*, 8(44), 11271-11284, 2012.
- [18] Hay, M. E. Marine chemical ecology: what's known and what's next. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 200(1-2), 103-134, 1996.
- [19] Zhang, Y., Wu, H., Yu, X., Chen, F., & Wu, J. Microscopic observations of the lotus leaf for explaining the outstanding mechanical properties. *Journal of Bionic Engineering*, 9(1), 84-90, 2012.
- [20] Nishimoto, S., & Bhushan, B. Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity. *RSC Adv* 3 (3): 671-690, 2013.
- [21] Li, J., Liu, X., Ye, Y., Zhou, H., & Chen, J. Fabrication of superhydrophobic CuO surfaces with tunable water adhesion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(11), 4726-4729, 2011.
- [22] Blossey, R. Self-cleaning surfaces—virtual realities. *Nature materials*, 2(5), 301-306, 2003.
- [23] David, R., & Neumann, A. W. Computation of the wetting properties of randomly structured superhydrophobic surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(31), 16601-16608, 2012.
- Pilkington Activ™: a reference film photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 160(3), 213-224, 2003.
- [7] Xie, T. H., & Lin, J. Origin of photocatalytic deactivation of TiO₂ film coated on ceramic substrate. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(27), 9968-9974, 2007.
- [8] Bondioli, F., Taurino, R., & Ferrari, A. M. Functionalization of ceramic tile surface by sol-gel technique. *Journal of colloid and interface science*, 334(2), 195-201, 2009.
- [9] Takata, Y., Hidaka, S., Cao, J. M., Nakamura, T., Yamamoto, H., Masuda, M., & Ito, T. Effect of surface wettability on boiling and evaporation. *Energy*, 30(2-4), 209-220, 2005.
- [10] Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A., & Hashimoto, K. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin solid films*, 351(1-2), 260-263, 1999.
- [11] Andrews, R. W., Pollard, A., & Pearce, J. M. A new method to determine the effects of hydrodynamic surface coatings on the snow shedding effectiveness of solar photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 113, 71-78, 2013.
- [12] Fillion, R. M., Riahi, A. R., & Edrisy, A. A review of icing prevention in photovoltaic devices by surface engineering. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 797-809, 2014.
- [13] Oberli, L., Caruso, D., Hall, C., Fabretto, M., Murphy, P. J., & Evans, D. Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces. *Advances in colloid and interface science*, 210, 47-57, 2014.
- [14] Li, W., & Amirfazli, A. Microtextured superhydrophobic surfaces: A thermodynamic analysis. *Advances in*



- electrospinning/electrospraying. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 387(1-3), 71-78, 2011.
- [32] Kaminski, R. C., Pulcinelli, S. H., Craievich, A. F., & Santilli, C. V. Nanocrystalline anatase thin films prepared from redispersible sol-gel powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(12), 2175-2180, 2005.
- [33] Medda, S. K., Manna, S., & De, G. Photocatalytic Evaluation of Anatase TiO_2 Coating on Ceramic Tiles by Raman Spectroscopy. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 79(1), 13-17, 2020.
- [34] Shakeri, A., Yip, D., Badv, M., Imani, S. M., Sanjari, M., & Didar, T. F. Self-cleaning ceramic tiles produced via stable coating of TiO_2 nanoparticles. *Materials*, 11(6), 1003, 2018.
- [35] Barmeh, A., Nilfroushan, M. R., & Otroj, S. Photocatalytic and self-cleaning properties of glazed ceramic tiles coated with TiO_2 and Al-doped TiO_2 thin films. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 55(4), 1091-1097, 2019.
- [36] Lee, M., Kwak, G., & Yong, K. Wettability control of ZnO nanoparticles for universal applications. *ACS Applied materials & interfaces*, 3(9), 3350-3356, 2011.
- [37] Wu, T., Pan, Y., & Li, L. Study on superhydrophobic hybrids fabricated from multiwalled carbon nanotubes and stearic acid. *Journal of colloid and interface science*, 348(1), 265-270, 2010.
- [38] Theneshkumar, S., Gnanaprakash, D., & Nagendra Gandhi, N. Solubility and mass transfer coefficient enhancement of stearic acid through hydrotrophy. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(9), 2980-2984, 2010.
- [39] Wang, Y., Li, B., Liu, T., Xu, C., & Ge, Z. Controllable fabrication of
- [24] Gao, X., & Jiang, L. Biophysics: water-repellent legs of water striders. *Nature*, 432(7013), 36, 2004.
- [25] She, Z., Li, Q., Wang, Z., Li, L., Chen, F., & Zhou, J. Novel method for controllable fabrication of a superhydrophobic CuO surface on AZ91D magnesium alloy. *ACS applied materials & interfaces*, 4(8), 4348-4356, 2012.
- [26] Park, J., Lim, H., Kim, W., & Ko, J. S. Design and fabrication of a superhydrophobic glass surface with micro-network of nanopillars. *Journal of colloid and interface science*, 360(1), 272-279, 2011.
- [27] Teshima, K., Sugimura, H., Inoue, Y., Takai, O., & Takano, A. Transparent ultra water-repellent poly (ethylene terephthalate) substrates fabricated by oxygen plasma treatment and subsequent hydrophobic coating. *Applied Surface Science*, 244(1-4), 619-622, 2005.
- [28] Feng, X., Feng, L., Jin, M., Zhai, J., Jiang, L., & Zhu, D. Reversible superhydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films. *Journal of the American Chemical Society*, 126(1), 62-63, 2004.
- [29] Budunoglu, H., Yildirim, A., Guler, M. O., & Bayindir, M. Highly transparent, flexible, and thermally stable superhydrophobic ORMOSIL aerogel thin films. *ACS applied materials & interfaces*, 3(2), 539-545, 2011.
- [30] Daoud, W. A., Xin, J. H., & Tao, X. Superhydrophobic silica nanocomposite coating by a low temperature process. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(9), 1782-1784, 2004.
- [31] Papadopoulou, S. K., Tsiptsias, C., Pavlou, A., Kaderides, K., Sotiriou, S., & Panayiotou, C. Superhydrophobic surfaces from hydrophobic or hydrophilic polymers via nanophase separation or



- Physicochemical and Engineering Aspects, 341(1-3), 21-26, 2009.
- [47] Ma, M., & Hill, R. M. Superhydrophobic surfaces. *Current opinion in colloid & interface science*, 11(4), 193-202, 2006.
- [48] Wang, J., Mao, B., Gole, J. L., & Burda C. Visible-light-driven reversible and switchable hydrophobic to hydrophilic nitrogen-doped titania surfaces: correlation with photocatalysis. *Nanoscale*, 2(10), 2257-2261, 2010.
- [49] Zhang, M., Zhang, T., & Cui, T. Wettability conversion from superoleophobic to superhydrophilic on titania/single-walled carbon nanotube composite coatings. *Langmuir*, 27(15), 9295-9301, 2011.
- [50] Lee, M., Kwak, G., & Yong, K. Wettability control of ZnO nanoparticles for universal applications. *ACS Applied materials & interfaces*, 3(9), 3350-3356, 2011.
- [51] Stark, A. Y., Badge, I., Wucinich, N. A., Sullivan, T. W., Niewiarowski, P. H., & Dhinojwala, A. Surface wettability plays a significant role in gecko adhesion underwater. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(16), 6340-6345, 2013.
- [52] Stanton, M. M., Ducker, R. E., MacDonald, J. C., Lambert, C. R., & McGimpsey, W. G. Super-hydrophobic, highly adhesive, polydimethylsiloxane (PDMS) surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 367(1), 502-508, 2012.
- superhydrophobic TiO₂ coating with improved transparency and thermostability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 441, 298-305, 2014.
- [40] Kontos, A. I., Kontos, A. G., Tsoukleris, D. S., Vlachos, G. D., & Falaras, P. Superhydrophilicity and photocatalytic property of nanocrystalline titania sol-gel films. *Thin Solid Films*, 515(18), 7370-7375, 2007.
- [41] Saif, M., El-Molla, S. A., Aboul-Fotouh, S. M. K., Hafez, H., Ibrahim, M. M., Abdel-Mottaleb, M. S. A., & Ismail, L. F. M. Synthesis of highly active thin film based on TiO₂ nanomaterial for self-cleaning application. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 112, 46-51, 2013.
- [42] da Silva, A. L., Muche, D. N., Dey, S., Hotza, D., & Castro, R. H. Photocatalytic Nb₂O₅-doped TiO₂ nanoparticles for glazed ceramic tiles. *Ceramics International*, 42(4), 5113-5122, 2016.
- [43] Li, B., & Wang, Y. Facile synthesis and enhanced photocatalytic performance of flower-like ZnO hierarchical microstructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(2), 890-896, 2009.
- [44] Wang, G. G., Zhu, L. Q., Liu, H. C., & Li, W. P. Self-assembled biomimetic superhydrophobic CaCO₃ coating inspired from fouling mineralization in geothermal water. *Langmuir*, 27(20), 12275-12279, 2011.
- [45] Wang, Y., Li, B., & Xu, C. Facile Fabrication of ZnO-Nanorods-Array Superhydrophobic Film Modified with Stearic Acid. *Asian Journal of Chemistry*, 24(9), 4127-4129, 2012.
- [46] Xu, X., Zhang, Z., & Liu, W. Fabrication of superhydrophobic surfaces with perfluorooctanoic acid modified TiO₂/polystyrene nanocomposites coating. *Colloids and Surfaces A:*