

تهیه لایه نازک TiO₂ بر روی زیرلایه کاشی لعاب دیده و تغییر رفتار آبدوستی به آبگریزی

نوع مقاله: علمي پژوهشي

مهسا فخار پور*، فاطمه میرجلیلی، آزاده افخمی

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

Mahsa.fakharpour@maybodiau.ac.ir*

چکيده:	اطلاعات مقاله:
هدف از این تحقیق ایجاد پوشش TiO ₂ بر روی زیرلایه کاشی با استفاده از روش سـل– ژل و غوطـهوری	دریافت: ۲۷ آذر ۱۳۹۸
میباشد. در ابتدا پوشش TiO ₂ از روش سل– ژل تهیه گردید و سپس لا یهنـشانی در سـه مرحلـه بـا مـدت	پذیرش: ۱۱ مرداد ۱۳۹۹
زمان های غوطهوری متفاوت (۲۰،۴۰، ۲۰) انجام گرفت و در نهایت نمونه ها در دمای \mathcal{C} ۴۵۰ کلسینه	
شدند. مشخصات فازی و ریزساختاری نمونهها با استفاده از آنـالیز اشـعه ایکـس و میکروسـکوپ الکترونـی	كلىد واژە:
روبشی مورد تحلیل قرار گرفت. در نمونههای با زمـان غوطـهوری ۲۰ و۴۰ ثانیـه فازهـای غالـب، فازهـای	یەش شر تیتر اندە دې کې سیلې
زیرلا یه شامل مولایت و کوراندوم میباشند، درحالی که در نمونه با زمان غوطهوری ۶۰ ثانیه فاز غالب فــاز	ل آرگی بندی آدا دند تری مقادم بت به ا
آناتاز میباشد. بررسیهای ریـز سـاختاری بـا اسـتفاده ازمیکروسـکوپ الکترونـی روبـشی نـشان داد کـه در	، ارژ.
زمانهای اولیه لایهنشانی، جوانههای اولیه TiO ₂ تشکیل میگردد و با افزایش زمان لایهنشانی، پوششی در	ساچىس
حدود ۵۰nm روی جوانه های اولیه رشد می یابند. نتایج میکروسکوپ نیـروی اتمـی نـشان داد کـه کـسر	
تخلخل سطحی نمونهها و زبری سطح با افزایش ضخامت لا یهنشانی از نمونهها با زمان غوطهوری ۲۰ ثانیه	
تا زمان غوطهوری ۶۰ ثانیه افزایش مییابد. برای اصلاح سطح و کاهش انـرژی سـطحی پوشـش ۲iO₂ از	
اسید استئاریک استفاده شده است. پس از اصلاح سطح نمونهها، نمونه با زمــان غوطـهوری ۲۰ ثانیـه دارای	
رفتار آبدوست و نمونهها با زمان غوطه وری ۴۰ و ۶۰ ثانیـه رفتـار آبگریـزی نـشان دادنـد. زوایـای تمـاس	
نمونهها با زمان غوطهوری۲۰ ،۲۰ و۶۰ ثانیه به ترتیب ، °۹۹٬۰۱ و °۷۴/۴۲ به دست آمدنـد. در	
نهایت مقاومت به سایش پوشش ها با استفاده از آزمون سـایش پـین روی دیـسک ارزیـابی شـد و میـانگین	
ضریب اصطکاک برای پوشش TiO ₂ برای هر سه نمونه ۰/۲ به دست آمد.	

۱– مقدمه

امروزه مواد خود تمیزکننده بـه دلیـل کاربردهـای آنهـا در نـساجی [۳–۱]، شیـشههـای پنجـرههـا [۶–۴]، مـصالح ساختمانی و کاشیهای سقف [۸،۷]، آینه ماشینها [۹،۱۰] و

پنلهای خورشیدی [۱۳–۱۱] 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 میغلتد، ذرات گرد و غبار به همراه خود به حرکت در آورده

Downloaded from ijcse.ir on 2024-05-21



مختلفی وجود دارد که باید به آن ها 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 شکل گیری لایه پایداری سل می باشد که به واکنش تراکمپذیری و هیدرولیز آن مربوط میشود [۳۲]. اخیراً محققان زیادی در زمینه پوششدهی کاشی با TiO₂ و بررسی خواص خودتمیز کنندگی آنها مطالعاتی انجام دادهاند. مدا و همکارانش یوششهای TiO₂ با فاز آناتاز بر روی کاشی لعاب دیدہ به روش سل-ژل تھیه و خواص خودتميز كنندكي أنها رابا ارزيابي فعاليت فتوكاتاليستي 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 TiO₂ روی کاشیهایی که در پزشکی کاربرد دارند، تهیه و سپس قدرت خودتمیزکنندگی آنها برحسب زمان را بررسی کردند [۳۴]. بررسی تأثیر Al روی پوشش TiO₂ بر روی زيرلايه توسط بارمه و همكارانش صورت گرفت. أن ها نشان دادند که پوشـشهـای TiO₂ بـدون وارد کـردن Al دارای ضخامت یکنواخت تری هستند. همچنین پوشش های TiO₂ به همراه Al فعالیت فتوکاتالیستی و أبگریزی کارأمدتری نسبت به نمونههای دیگر پس از تابش اشعه ماوراء بنفش دارنـد [۳۵]. لی و همکارانش روش جدیـدی بـرای تهیـه سطوح فوق أبگریز با جذب اسید استئاریک به طور شیمیایی روی نانوذرات ZnO پیشنهاد کردند [۳۶]. در مقایسه با سورفکتانتهای دیگر اسید استئاریک به دلیل انرژی سطحی پایین، زیست سازگاری، قیمت پایین و سمیت کم،

و باعث تمیزی سطح آن میشود. امروزه مواد خود تمیزکننده به دلیل کاربردهای آنها در نـساجي [٣-١]، شيـشههـاي پنجـرههـا [۶-۴]، مـصالح ساختمانی و کاشیهای سقف [۸، ۷]، آینهی ماشین هـا [۹، ۱۰] و پنلهای خورشیدی [۱۳–۱۱] مورد توجه زیادی واقع شدهاند. در طبیعت می توان به مواد خود تمیز کننده مانند برگ نیلوفر آبی [۱۴،۱۵]، گل رز [۱۶]، بالهای پروانه [۱۷] و غیرہ اشارہ کرد. وقتی قطرات آب روی بـرگ نیلـوفر آبـی میغلتد، ذرات گرد و غبار را به هماره خود به حرکت در آورده و باعث تمیزی سطح آن می شود. این مکانیزم به اثر لوتـوس معـروف اسـت [۱۸]. بـه طـور کلـی سـطوح خـود تميز كننده به دو دسته سطوح آبدوست و سطوح أبگريز [۲۰، ۱۹] تقسیم می شوند. در مورد سطوح آبدوست، قطرات آب روی سطح پخش میشوند و یک لایه ناز کی از آب را تـشکیل مـیدهنـد. در طـول پخـش شـدن قطـرات آب، آلودگیهای روی سطح شسته می شوند. در مورد سطوح آبگريز به دليل دفع آب و خاصيت چسبندگي کم سطوح، قطرات أب به سرعت روى سطح مىغلتند تـا ألـودكىهـا را حذف کنند. زبری سطح و انرژی سطحی پایین دو عامل اصلی در ایجاد سطوح جامد أبگریز و فوق أبگریز است [۲۵–۲۱]. تاکنون روشهای زیادی برای ایجاد پوششهای آبگریز از قبیل پلاسما [۲۷٬۲۶]، سل- ژل [۲۹٬۲۸] و روش الكترواسيينيگ [۳۱،۳۰] پيشنهاد شده است. اما بعضي از اين 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 بـرای تولیـد پوشش های کریستالی TiO₂ می باشد. اما موضوعات



ماده مناسبی برای ایجاد آبگریزی میباشد [۳۸،۳۷]. اخیراً وانگ و همکارانش با ایجاد نانوساختارهای سلسله مراتبی و قرار دادن در محلول اسید استئاریک توانستند نانوساختارهای فوق آبگریز TiO2 تهیه کنند [۳۹].

از آنجا که TiO₂ به طور ذاتی یک پوشش آبدوست ایجاد می کند می توان با ایجاد اصلاحات روی سطح، آن را به یک پوشش فوق آبدوست یا آبگریز تبدیل کرد. هدف از این پژوهش، تهیه پوششهای TiO₂ آبدوست در دمای اتاق به روش غوط هوری برروی زیرلایههای کاشی در زمانهای مختلف (۲۰٬۴۰٬۶۰۶) می باشد. در مرحه دوم تغییر رفتار پوششهای TiO₂ از آبدوستی به آبگریزی در محلول اسید استئاریک و اتانول می باشد. هم چنین در نهایت اندازه گیری زاویای پسماند نمونهها و بررسی مدل آبگریزی و مقاومت به سایش نمونهها مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیتهای تجربی ۲- مواد اولیه و تجهیزات

مواد اولیه مورد استفاده در این پروژه عبارتند از تیتانیوم ایزوپروپوکسید ،اسید کلریدریک و پروپانل (مرک, آلمان) و آب مقطر میباشند. زیرلایه ها، کاشی های کف لعاب دار و بدون لعاب با ابعاد ۲ × ۲ cm با ضخامت ۷ mm تهیه شده از مجتمع کاشی میبد می باشد.

TiO₂ -۲-۲ تهیه لایه نازک

برای تهیه پوشش TiO₂ برروی 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 فاصلههای زمانی ۵ دقیقه به محلول در حال چرخش اضافه شده و در نتیجه محلول زردرنگی به دست آمد (شکل۱الف). محلول حاصل به مدت ۴ ساعت بهم زده میشود تا به ژل سفیدرنگی تبدیل گردد (شکل۱ ب). جزئیات بیشتر مربوط به تهیه پوششهای TiO₂ در این پژوهش در مرجع [۴۰] آمده است.

قبل از لایهنشانی، ابتدا سطح کاشیها به مدت ۱۵ دقیقه در استن و سپس در الکل به روش اولتراسونیک تمیز می شوند. لایهنشانی در سه مرحله با مدت زمان مـشخص بـه منظـور ایجاد ضخامتهای مختلف به روش غوطهوری انجام شده است. نمونههای تهیه شده در مرحله اول، دوم و سوم به ترتیب با مدت زمان غوطهوری ۶۰،۶۰ و ۲۰ را به ترتیب به صورت A1, A2, A3 نامگذاری شدند. نمونههای لایهنشانی شده به مدت ۲ ساعت در داخل آون با دمای ۱۵۰ $\overset{\circ}{\mathrm{C}}$ اداد و سپس در کوره، ابتدا با دمای ۱۵۰ $\overset{\circ}{\mathrm{C}}$ به مدت ۳۰ دقیقه و به مدت ۱ ساعت در دمای $^\circ$ ۴۵۰ به مدت ۳ کلسینه شدند. به منظور کاهش انرژی سطحی، نمونههای تهیه شده با پوشش TiO₂ را در محلول اسید سیتریک / اتانول به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق غوطهور شدند. سپس نمونهها را از محلول خارج کرده و با آب دی یونیزه شسته و در دمای $^\circ$ ۶۰ خشک شدند. با اندازه گیری زاویه تماس آب با سطح نمونه و نـرمافـزار ImageJ خـواص أبگريـزي و آبدوستی این لایهها بررسی شدند. خواص مورفولوژی با استفاده از تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترون SEM (Hitachi S-4100 SEM, Japan) و ميكروسكوپ نيروي



ترتیب برای نمونههای A1, A2, A3 در شکل ۲ نشان داده شده است. در تمام نمونهها، پیکهای مستقیم و بلنديمشاهده مىشود كه نشاندهنده بلورى بودن ساختار لايه و زیرلایه است. پیکهای تشکیل شده در نمونههای A1 و A2 یکسان می باشد. به دلیل مدت زمان کم لایه نشانی در نمونههای A1 وA2 ، پوشش نازکی از نانو ذرات TiO₂ (آناتاز) برروی زیرلایه قرار گرفته است ولی فازهای غالب، فازهای زیرلایه شامل کوراندوم (Al₂O₃) (مطابق با کارت شماره ۱۱۲۵- ۰۷۱- ۰۱۱) 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 (s ۶۰) پیکهای بیشتری از فاز آناتاز (TiO₂) پدیدار می شود. به گونه ای که با افزایش ضخامت لایه نشانی می توان به یک فاز پایدار آناتاز 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 آناتاز در زاویـه -10° مطابق با کارت شماره -10°

(الف)



۳- نتایج و بحث

۳–۱– مشخصات ساختاری

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) برای پوشش های TiO₂ روی زیرلایه کاشی بعد از کلسینه شدن در دمای C°۴۵۰ به

(ب)





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



شكل ۲- پراش اشعه ايكس پوشش TiO2 نمونههای A1, A2, A3

بیشترین شدت را نشان می دهد که جهت رشد ترجیحی آن در راستای (۱۰۱) می باشد. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده در دمای ۴۵۰C°پوششهای TiO₂ در هر سه نمونه، فاز آناتاز را نشان می دهد که با نتایج تحقیق ات قبلی [۴۰-۴۲] مطابقت می کند.

شکل ۳ (الف-ب-پ) تصاویر سطح پوششهای TiO₂ لایه نشانی شده A1, A2, A3 در زمان های 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 شکل۳ (الف و ب) میتوان مشاهده کرد، لایهنشانی TiO2 در زمان ۲۰ ثانیه به خوبی انجام نشده است و نانوذرات بسیار ریزی روی آن ایجاد شده است که

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

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 زبـــری

۱۳۹۹ دورهی ۹ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۹





شكل ٣- تصاوير SEM سطح پوشش TiO2 الف) A1 ب) A2 پ)

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

جدول ۱ – دادههای ساختاری پوشش TiO₂ نمونههای A1 A2 A3

A1, A2, A5				
نمونه	اندازه دانه (nm)	تخلخل سطحی (درصد) (٪)	زبری سطح (RMS) (nm)	زبری سطح (nm) (AVG)
A1	97/87	17/7	٣	٢
A2	99/78	٣٠	34/47	۲/۵۳
A3	111/48	۵۲	٧/٩٢	۵/۵۰

با توجه به نتایج به دست آمده در جدول ۱ مشاهده می گردد کسر تخلخل سطحی نمونه ها و زبری سطح با افزایش ضخامت لایه نشانی A1 تا A3 افزایش می یابد. همانطور که در شکل ۴ ستون (۲) از تصاویر سه بعدی مشاهده می شود، در نمونه A3 تعداد برآمدگی ها و در نتیجه پستی و بلندی های روی سطح نسبت به دو نمونه A1 و A2 افزایش یافته است. از طرفی دیگر با افزایش این پستی و بلندی ها، زبری سطح افزایش یافته و در نتیجه پوشش

TiO₂ ایجاد شده به ساختار سلسله مراتبی برگ نیلوفر آبی نزدیک می شود. همچنین این پستی و بلندی ها باعث افزایش کسر تخلخل سطحی می شود. تخلخل های تشکیل شده باعث محبوس شدن هوا در این نواحی گردیده و در نتیجه قطرات آب می توانند روی بر آمدگی ها بلغزند.

A1, میانگین توزیع زبری سطح برای نمونههای ,A1 میانگین توزیع زبری سطح نشان A2, A3 ما 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 میشود. حضور زبریها با اندازه کوچک باعث ایجاد فاصله کاهش میدهد و در نتیجه زاویه تماس افزایش مییابد. زبری متوسط سطح و جذر میانگین زبری سطح برای نمونه که از دو نمونه A1 و A2 بیشتر بوده و در نتیجه زاویه تماس بیشتری خواهد داشت.





شکل۴. ستون ۱) تصاویر دو بعدی و ستون ۲) تصاویر سه بعدی AFM پوششهای TiO₂ نمونههای الف) A1 ب) A2 پ)

۲−۳- اثر ترشوندگی پوششهای TiO2

زاویه تماس سطح جامد نه تنها به زبری سطح بلکه به انرژی سطحی ماده نیز بستگی دارد [۴۷–۴۵]. برای دستیابی به آبگریزی سطحی، لازم است که یک سطح آبگریز با کشش سطحی بسیار پایین همراه با میکرو ساختارهای مناسب ایجاد شود. نانوساختار TiO₂ به طور ذاتی با زاویه تماس کمتر از ۹۰۰، آبدوست است [۴۹،۴۸].

بنابراین، با استفاده از شرایط لایهنشانی و تغییر پارامترهای لایهنشانی، با افزایش زبری سطح میتوان سطح پوشش را متخلخل کرد. از طرف دیگر اسیدهای چرب موجب کاهش انرژی سطحی میشوند. لی و همکارانش نشان دادند که اسیدهای چرب با مقدار کربن بیشتر موجب افزایش زاویه ماس قطره آب با سطح نمونه لایه نازک میشوند [۵۰]. از آنجا که اسید استئاریک CH₃(CH₂)₁₄-COOH دارای ۸۸ کربن میباشد 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 TiO₂ برای سه لایه مختلف ,A1, A2 موی سطح پوشش TiO₂ برای سه لایه مختلف ,A3 A3 قبل و بعد از قرار گرفتن در اسید استئاریک را نشان میدهد. نمونههای A1, A2, A3 قبل از قرار گرفتن در اسید استئاریک دارای خاصیت آبدوستی هستند، در حالی که نمونههای تیمار شده با اسید استئاریک با زاویه تماس بیشتر از ^۹۰۹ 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 استئاریک حاصل میشود. همچنین لی و همکارانش [۵۰] نشان دادند که لایه نازک

تک لایه نازک روی سطح نمونه موجب کاهش انرژی سطحی نمونه (با کشش سطحی پایین) میشود. نمونههای تهیه شده در دمای اتاق در محلول اسید استئاریک 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 اندازه گیری 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.

سطحی است. اسید استئاریک با جذب شیمیایی و ایجاد یک





شکل ۶. تصاویر زاویه تماس قطره آب روی پوشش TiO₂ نمونههای الف) A1 ب) A2 پ) A3 قبل و بعد از غوطهوری در

اسید استئاریک

پوشش داده شده با اسید استئاریک مقاومت حرارتی نسبتا بالایی دارند و در شرایط محیط پایدار هستند. در دمای بالاتر از ۲۵۰ درجه سانتیگراد زنجیرههای کربنی اسید استئاریک تجزیه میشوند و زاویه تماس سطح لایه با قطره آب به حالت اولیه قبل از پوشش با استئاریک برمیگردد. دادههای به دست آمده از قطره آب با استفاده از نرمافزاز top قبل و بعد از قرار گیری در محلول اسید استئاریک در جداول ۲ و ۳ آورده شده است. از مقایسه دادهها استنباط میشود که اسید استئاریک باعث افزایش زاویه تماس شده است و رفتار نمونهها از آبدوستی به آبگریزی تغییر یافته است. برای تعیین زوایای پیشرونده و پسرونده، پس از است. برای تعیین زوایای پیشرونده و پسرونده، پس از 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 می دهد که با افزایش مدت زمان لایهنشانی از ۲۰ ۲ تا ۶۰ ۶ (نمونیههای A1 و

۱۳۹۹ دورهی ۹ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۹

جدول ۲- دادههای زوایای تماس پوشش TiO₂ نمونه-های A1, A2, A3 قبل از غوطهوری در اسید استئاریک

سطح قطرہ (mm ²)	سطح تماس (mm ²)	حج _م قطرہ (mm ³)	زاویه تماس (deg)	نمونه
٨/•۴	۶/۴	۲/۴۸	57/49	A1
٨/٢۴	۵/٨	۲/۷۹	۶۵/۹	A2
۱/۵۸	۶/۵۷	۲/۵۳	76/1	A3

جدول ۳– دادههای زوایای تماس پـو شش TiO₂ اصلاح شده با اسید استئاریک

زاويه پسماند (deg)	زاویه پس- رونده (deg)	زوایه پیش- رونده (deg)	زاویه تماس (deg)	نمونه
۳۵/۲۰	۵۲/۲۱	۸۷/۴۱	V۴/۴۲	A1
۳۳/۶۶	87/47	٩۶/٠٨	۹١/٢٣	A2
۳۳/۱۶	۷۷/۲۵	11./41	٩٩/٠ ١	A3

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

-

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 درجهبندی میکند که این درجهبندی بر روی کاشیهای غیر براق وجود دارد. کاشیهای 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. کاشیهایی 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 TiO₂ با اسید استئاریک 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 لایهنشانی شده تیتانیوم دی کسید A1, A2, A3 درجدول ۴ نشان داده شده است. هر سه نمونه، مقاومت به سایش خوبی را نشان میدهند و مدت زمان لایهنشانی روی مقاومت به سایش تأثیری نداشته است. با اعمال نیروی ۱۰۸ در دمای محیط روی نمونه ها، میانگین ضریب اصطکاک برای پوشش TiO₂ برای هر سه نمونه ۰/۲ به دست آمده است که این میتواند به دلیل وجود نانوذرات تیتانیوم روی سطوح نمونه های A1 و A2 و تـ شکیل لایـ ه نازک TiO₂ روی سطح نمونیه A3 می باشد که باعث ترتیب زوایای پیشرونده و پسرونده نیز با افزایش مدت زمان لایهنشانی (افزایش ضخامت) افزایش یافته است. زاویه پسماند در سطوح آبگریز یک پارامتر مهم میباشد 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 آلودگیها را به همراه خود جمع کرده و سطح را تمیز میکند [۵۱،۱۵].

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،۱۵].

با توضیحاتی که در بالا بیان شد نمونه های A2 و A3 اصلاح شده با اسید استئاریک، نمونه های آبگریز با مدل گلبرگ رز هستند زیرا زاویه پسماند آنها نسبتاً بزرگ می باشد (بیشتر از ۲۰ درجه) [۵۲].

با مقایسه نمونههای تهیه شده TiO₂ اصلاح شده با ساختارهای آبگریز دیگر در طبیعت مانند ساختار پای مارمولک مشاهده میشود زیرا ساختار پای مارمولک ساختاری آبگریز با چسبندگی زیاد است.



پوششهای TiO₂ با غوطهوری در اسید استئاریک اصلاح گردید. نتایج نشان داد نمونه با زمان غوط هوری ۲۰ ثانیه دارای رفتار آبدوست میباشد و رفتار نمونهها با مدت زمان لایهنشانی ۴۰ و ۶۰ ثانیه از آبدوستی به آبگریزی تغییر مییابد. بررسیها نشان داد که زوایای تماس نمونههای A1 مییابد. بررسیها نشان داد که زوایای تماس نمونههای A1 مییابد. برسیها نشان داد که زوایای تماس نمونههای A1 مییابد. برسیها نشان داد که زوایای تماس نمونههای A1 مییابد. برسیها نشان داد که زوایای تماس نمونههای میباشند میباشند.

مراجع:

- Qi, K., Daoud, W. A., Xin, J. H., Mak, C. L., Tang, W., & Cheung, W. P. Selfcleaning cotton. Journal of Materials Chemistry, 16(47), 4567-4574, 2006.
- [2] Tung, W. S., & Daoud, W. A. Selfcleaning 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 TiO2 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. Lightinduced amphiphilic surfaces. Nature, 388(6641), 431-432, 1997.
- [5] Parkin, I. P., & Palgrave, R. G. Selfcleaning 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 می گردد. زیرا در هنگام سایش، پوشش از سطح جدا نشده است. با ارزیابی مقایسهای دادهها و میانگین ضریب اصطکاک یکسان برای نمونهها می *ت*وان برحسب سایش آنها را در کلاس ۴ (خوب) قرار داد.

A1, تایج تست سایش پوشش TiO₂ نمونههای A1, نتایج تست مایش پوشش A2, A3

كلاس سايش	تعداد آزمون	ابعاد نمونه (mm)	نمونه
۴	٨) • ×) •	A1
۴	٨) • ×) •	A2
۴	٨	1 • × 1 •	A3

۴- نتیجهگیری

پوششهای TiO₂ به روش سل – ژل و غوطهوری تهیه و در زمانهای مختلف ۲۰، ۲۰ و ۶۰ ثانیه بر روی زیرلایههای کاشی لایهنشانی گردید و در نهایت نمونهها در دمای ۴۵۰° کلسینه شدند. نتایج XRD نشان داد در نمونههای A1 و A2 به دلیل مدت زمان کم لایهنشانی، پوشش ناز کی از نانوذرات TiO₂ (آناتاز) برروی زیرلایه قرار گرفته است درحالی که در نمونه A3 با افزایش مدت زمان لایهنشانی (۶۰۶) فاز غالب، فاز آناتاز (TiO₂) 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. بط ور کلی، سطح پوشش 20T رفتار آبدوستی را نشان میدهد که با افزایش مدت زمان لایهنشانی یستی و بلندیهای سطح

افزایش یافته و در نتیجه زاویه تماس افزایش مییابد. برای تغییر رفتار آبدوستی به آبگریزی نمونهها از اسید استئاریک به دلیل انرژی سطحی پایین استفاده شد و سطح

۱۱۶ دورهی ۹ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۹



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. Super□hydrophobic 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.

دورهی ۹ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۹

Pilkington ActivTM: 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

2.1399.9.4.6.0] [Downloaded from ijcse.ir on 2024-05-21

117

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 TiO2 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. Selfcleaning ceramic tiles produced via stable coating of TiO2 nanoparticles. Materials, 11(6), 1003, 2018.
- [35] Barmeh, A., Nilforoushan, 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 hydrotropy. 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: waterrepellent 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., Tsioptsias, C., Pavlou, A., Kaderides, K., Sotiriou, S., & Panayiotou, C. Superhydrophobic surfaces from hydrophobic or hydrophilic polymers via nanophase separation or

۱۱۸ دورهی ۹ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۹





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 solgel 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 selfcleaning 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: