available online @ www.jscw.icrc.ac.ir
نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ
نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir
وزارت علوم تحقیقات و فناوری
پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ

فناوری نانو در شیشه و سرامیک‌های مدرن خود پاک‌شونده

مریم حسینی زری*
۱- استادیار، گروه پژوهشی رنگدانه‌های معدنی و لعاب، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

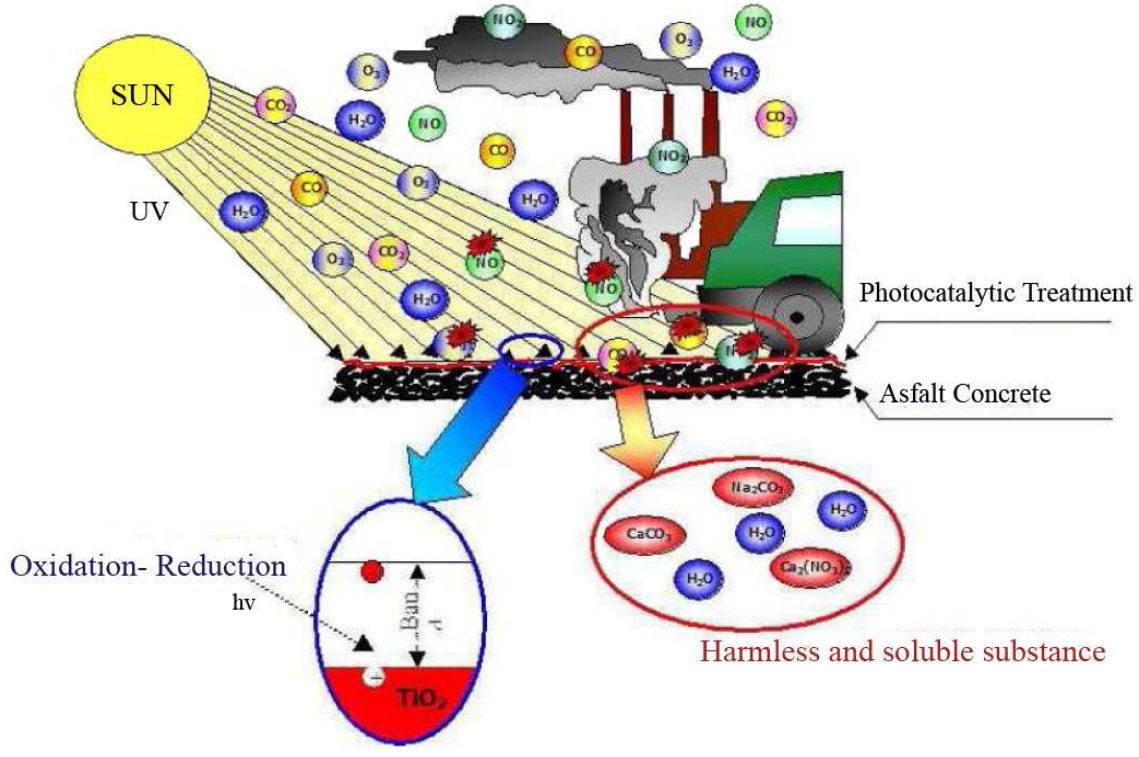
تاریخ دریافت:۹۰/۲/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۰/۶/۲۲

چکیده

فرآیندهای فتوکاتالیزی به دلیل توانایی حذف آلاینده‌های موجود در محیط توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. اهمیت فناوری نانو در این ویژگی ناشی از حقیقت بنیادی است که کاهش ابعاد ماده به اندازه نانومتر می‌تواند در خواص فیزیکی و شیمیایی ماده تغییر ایجاد کند و اغلب باعث تشدید و پررنگ شدن برخی از ویژگی‌هایی می‌شود که در اندازه‌های معمولی همان ماده به چشم نمی‌آید. مزیت اصلی حذف گونه‌های آلاینده از روش فتوکاتالیزی در محیط‌های آبی و گازی، قابلیت غیر اختصاصی بودن آن و امکان تصفیه سیال‌ها با غلظت بسیار کم آلاینده است. امروزه در ساخت شیشه و سرامیک‌های مدرن علاوه بر کاربردهای پیشین، موارد زیست محیطی و بهداشتی نیز همچون خود تمیزشوندگی مورد توجه قرار می‌گیرد. در این مقاله، خواص این نوع شیشه‌ها، سازوکارهای عملکرد و نحوه ساخت آن‌ها مورد توجه قرار خواهد گرفت. به طور کلی این شیشه‌ها با ایجاد یک لایه نازک و متخلخل با ساختار نانومتری از ماده‌ای فوتوکاتالیست که اغلب نانوتیتان و ترکیبات آن است، بر روی سطح شیشه‌های معمولی ساخته می‌شوند و علاوه بر خاصیت ضد مه و خود تمیزشوندگی، از عبور تابش مضر فرابنفش نیز جلوگیری می‌کنند.

واژه‌های کلیدی

شیشه، خود پاک‌شونده، سرامیک، نانوکامپوزیت، نانوتیتان، پوشش.



*Corresponding author: mhosseini@icrc.ac.ir

۱- مقدمه

امروزه از شیشه به عنوان یکی از پرکاربردترین مواد در صنعت استفاده می‌شود که مهم‌ترین موارد کاربرد آن در نمای ساختمان‌ها، وسایل نقلیه، ساخت پروژکتورها و غیره می‌باشد. از آنجائی که شیشه‌ها اغلب در معرض آلودگی‌های محیطی قرار دارند لذا از شفافیت و زیبایی آن‌ها کاسته می‌شود که برای غلبه بر این مشکل، به تمیزکردن دوره‌ای آنها نیاز است. این امر موجب مصرف پاک‌کننده‌های شیمیایی و انرژی زیاد و ایجاد هزینه‌های بسیار به خصوص در مواردی که دسترسی به سطوح شیشه مشکل است (نظیر برج‌ها و آسمان‌خراش‌ها) می‌گردد. بنابراین ساخت شیشه‌های خود تمیزشونده[1] که حذف مشکلات مذکور را موجب می‌شود، مورد توجه قرار گرفته است. برای این منظور یک لایه نازک در ابعاد نانو از ماده‌ی نیمه هادی تیتان به روش‌های مختلف لایه نشانی بر روی شیشه نشانده می‌شود. امروزه پیشرفت فعالیت‌ها در حوزه نانو مواد با پشتوانه و سرمایه‌های روزافزون مالی ادامه دارد و شرکت‌ها به دنبال شناخت روش‌های جدید هستند. پیشرفت در روش‌های تولید، کیفیت و بازدهی محصول را بهبود می‌بخشد و باعث ایجاد افقی روشن در زمینه تولید انبوه می‌گردد. عمومی شدن بحث فناوری نانو و سوددهی بالای آن‌ها موجب شده تا بیشتر محققان در زمینه گسترش کاربردهای فناوری نانو به کار خود ادامه دهند از جمله کاربردهای فناوری نانو در صنعت تولید شیشه و سرامیک خود تمیزشونده است که فناوری ساخت این شیشه‌ها و سازوکار عملکرد آن در حد نانومتر است، به طور طبیعی پوشش‌های فتوکاتالیزوری نانو تیتان هم‌جنس مواد شیشه و سرامیک است بنابراین پوشش‌های آن بسیار پایدارند و نیاز به تجدید و بازسازی دوباره ندارند.

۲- پوشش‌های نانو تیتان

نانوتیتان به دلیل دارا بودن خصوصیات منحصر به فرد مانند ضریب شکست بالا، قدرت جذب نور فرابنفش، فعالیت فتوشیمیایی، هزینه تمام شده سنتز نسبتاً پایین، قدرت اکسایشی، غیر سمی بودن از بین انواع فتوکاتالیزورها و داشتن بهترین عملکرد از لحاظ کاتالیزوری و نیز پایداری در محیط‌های آلی، به عنوان یک فتوکاتالیزور برتر در زمینه تصفیه محیط زیست شناخته شده است [۳-۱].

به عنوان مثال تخریب ترکیب‌های بدبو و سمی فرار آلی به ترکیب‌های غیر سمی مثل آب، CO_2 و اسیدهای معدنی رقیق، رنگ‌زدایی آب‌های آلوده، حذف یون‌های فلزی سنگین از محلول‌ها و تبدیل آنها به مواد با سمیت کمتر، تصفیه هوا و تجزیه مستقیم SO_x و NO_x را می‌توان نام برد [۴]. در صنعت سرامیک و شیشه به ویژه سرامیک‌های بهداشتی با اعمال یک پوشش نازک از نانوتیتان و یا کامپوزیت‌های آن، خاصیت خود تمیزشوندگی بروز می‌کند زیرا دی‌اکسید تیتانیوم آبرآبدوست است و باعث می‌شود تا هیچ قطره آبی روی سطح تشکیل نشود و قطره‌ها در حین پایین افتادن سطح سرویس‌های بهداشتی را تمیز کنند. در این بخش ابتدا تیتان و ساختارهای بلوری آن تشریح می‌شود و سپس فرآیندهای فتوکاتالیزوری و آبدوستی توضیح داده می‌شود که به درک خاصیت خود پاک‌شوندگی کمک می‌کند.

۲-۱- دی اکسید تیتانیم

دی‌اکسید تیتانیوم TiO_2 به نام تیتان یک نیمه‌هادی از نوع n[2] است. این ماده به عنوان یکی از مهم‌ترین مواد نانو نیمه‌هادی محسوب می‌گردد که به دلیل پایداری ترکیب شیمیایی، مقاومت شیمیایی بالا، پایداری مکانیکی بالا، قیمت پایین و غیرسمی بودن آن در دو دهه گذشته به عنوان یک فوتوکاتالیزور مطلوب برای تصفیه آب و هوا به کار گرفته شده است. تیتان در سه فاز بلوری موجود است: فازهای آناتاز، روتیل و بروکیت [۶، ۵]. تغییرات چندشکلی تیتان پیچیده است، این تغییرات به اندازه دانه، ناخالصی‌ها و ترکیب وابسته است. فاز روتایل بعد از کلسینه‌شدن در دمای بالا بدست آمده و خصوصیات اساسی آن مثل الکتریکی، نوری و گرمایی بخوبی بررسی شده است. آناتاز از لحاظ فوتوکاتالیزوری فاز خیلی فعالی نسبت به دیگر فازها است و برای تصفیه حلال، تمیزکردن خود به خودی و ضد مه کردن سطوح استفاده می‌شود [۸].

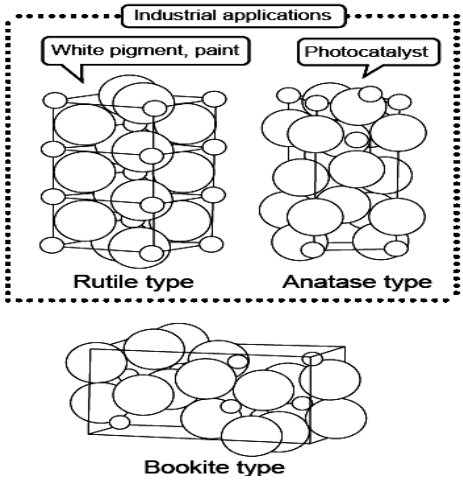
ازبین این سه ساختار، فقط فاز آناتاز به‌عنوان فتوکاتالیزور شناخته شده است. فاز آناتاز دارای گاف انرژی ۳/۲ ev است و فعالیت فوتوکاتالیزوری بیشتری نسبت به فاز روتیل با گاف انرژی ۳/۰۲ ev و یا فاز بروکیت با گاف انرژی ۲/۹۶ ev دارد. زیرا این دو فاز دارای گاف غیر مستقیم (بین نوارهای ظرفیت و هدایت) هستند که باعث می‌شود سرعت دوباره ترکیب شدن جفت e^--h^+ کاهش یابد [۹]. فاز آناتاز معمولاً در دماهای پائین به‌دست می‌آید. این فاز از نظر ترمودینامیکی شبیه پایدار است و اگر در دمای ۶۰۰ - ۵۰۰ °C حرارت داده شود به راحتی به فاز روتیل پایدار تبدیل می‌شود. این انتقال فاز معمولاً با رشد بلور همراه است که باعث کاهش شدید خاصیت فتوکاتالیزوری می‌شود. در عوض فاز روتیل از لحاظ ترمودینامیکی پایدار است درحالی‌که دو فاز دیگر شبه پایدارند. فاز روتیل خاصیت آب‌دوستی دارد. دمای تشکیل فاز آناتاز معمولاً ۳۵۰ °C (۶۲۳ °k) است. ضریب‌های شبکه‌ای فاز آناتاز $a = ۳/۷۸۴\ A^\circ$ و $c = ۹/۵۱۵\ A^\circ$ است. با افزایش دما به ۵۰۰ °C فاز آناتاز به روتیل تبدیل می‌شود. ضریب‌های شبکه برای روتیل عبارتند از $a = ۴/۵۹۳\ A^\circ$ و $c = ۲/۹۵\ A^\circ$ که در شکل ۱ نشان داده شده است [۱۰].

در هر دو ساختار هریون تیتانیم در مرکز یک هشت وجهی متشکل از اکسیژن‌ها قرار دارد. زنجیرهای هشت‌وجهی دی‌اکسیدتیتانیم ساختارهای روتیل و آناتاز را می‌سازند این دو ساختار بلوری در پیچش هر هشت‌وجهی و الگوی مجموعه زنجیرهایی هشت‌وجهی فرق دارند. (شکل ۱) ساختار سلول واحد بلورهای آناتاز و روتیل دی اکسید تیتانیم را نشان می‌دهد. هریون Ti^{+4} در یک میدان هشت‌وجهی با ۶ یون O^{-2} احاطه شده است. در ساختار روتیل یون‌های اکسیژن یک شبکه هگزاگونال فشرده، (hcp) با کمی پیچش اورتورمبیک تشکیل می‌دهند. در ساختار آناتاز اکسیژن‌ها به صورت یک شبکه مکعبی فشرده (ccp) قرارگرفته‌اند و هر اکسیژن به سه

[1] Self-cleaning glass

[2] n-type

کاتیون تیتانیم که در یک صفحه قرار دارند متصل است و یک زاویه Ti-O-Ti حدود ۱۸۰° و دو زاویه دیگر ۹۰° هستند. هشت‌وجهی دارای پیچش است و تقارنش کمتر از اورتورمبیک است. فاصله Ti-Ti در ساختار آناتاز بیشتر از روتیل است در حالیکه فاصله Ti-O در آناتاز کوچکتر از روتیل است [۲].

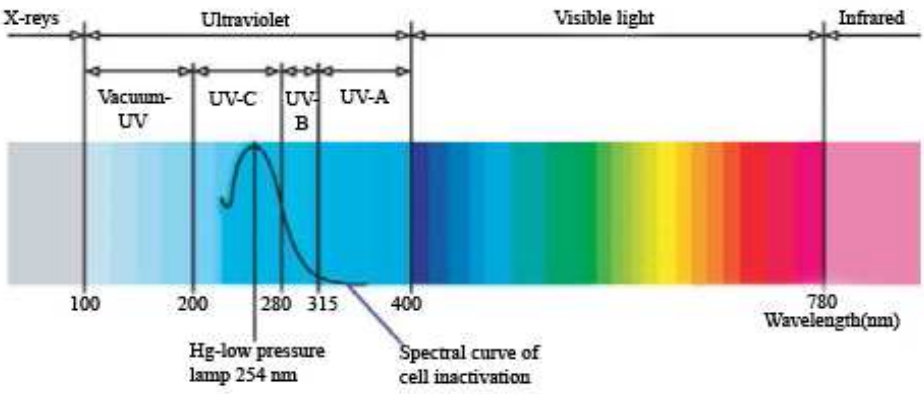


شکل ۱- ساختار بلوری تیتان [۲].

در ساختار روتیل هر هشت‌وجهی در تماس با ۱۰ هشت‌وجهی همسایه است در حالی که در ساختار آناتاز هر هشت‌وجهی در تماس با ۸ هشت‌وجهی دیگر است این تفاوت‌ها در ساختار شبکه باعث شده که این دو ساختار آناتاز و روتیل از نظر چگالی جرمی (چگالی آناتاز $3/894\ g/cm^3$ و چگالی روتیل $4/25\ g/cm^3$) و ساختار نوار الکترونی تفاوت داشته باشند [۲]. فاز روتیل بعد از کلسینه‌شدن در دمای بالا بدست آمده و خصوصیات اساسی آن مثل الکتریکی و نوری و گرمایی به خوبی بررسی شده است. همان‌طور که گفته شد این فاز از لحاظ ترمودینامیکی پایدار است و نسبت به بقیه فازهای TiO_2 ضریب شکست بالایی دارد. فاز آناتاز به طور ویژه زمانی که مواد نانو ساختار و سنتز آنها نقش اساسی در علم مواد نشان دادند، اهمیت پیدا کرد [۲،۱۰].

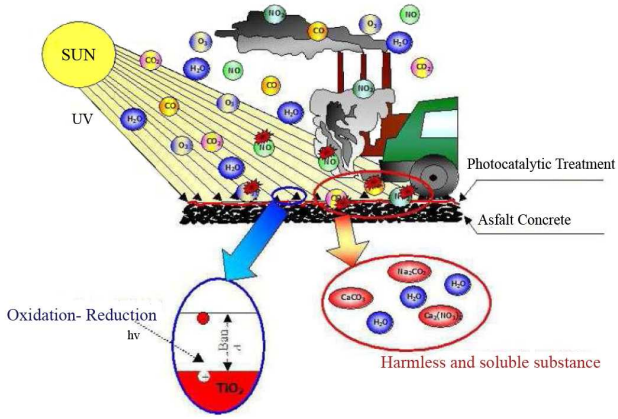
۲-۲- فتوکاتالیزور تیتان

فاز آناتاز از لحاظ فتوکاتالیزوری فاز خیلی فعال نسبت به دیگر فازهای تیتان است و برای تصفیه حلال، تمیز کردن خود به خودی و ضدمات کردن سطوح استفاده می‌شود. دلیل اصلی فعال بودن این فاز به عنوان فتوکاتالیزور را می‌توان به ظرفیت پائین‌تر برای جذب اکسیژن و درجه بالاتر هیدروکسیل‌دار شدن سطح نسبت داد. فاز بروکیت تنها در دماهای خیلی پائین پایدار است و به طور عملی مفید نیست [۱۰]. محدوده طول موج پرتو نور خورشید در (شکل ۲) نشان داده شده است. تابش‌دهی فتوکاتالیزور با پرتو فرابنفش با طول موج و انرژی متناسب با شکاف نواری فتوکاتالیزور (کوتاهتر از ۴۱۰ نانومتر برای فاز روتیل و کوتاهتر از ۳۸۵ نانومتر برای فاز آناتاز) باعث برانگیختگی الکترون از نوار ظریف به نوار هدایت شده و تشکیل جفت الکترون (e^-) و حفره (h^+) می‌شود. با توجه به ساختار اوربیتالی TiO_2 می‌دانیم که خارجی‌ترین اوربیتال‌های پرشده تیتانیم عنصری $4s^2\ 3d^2$ است و خارجی‌ترین اوربیتال‌های پرشده اکسیژن عنصری $2s^2\ 2P^4$ است. در ساختار TiO_2، یون‌های Ti در محیط هشت‌وجهی واپیچده قرار دارند و Ti^{4+} $(3d^\circ)$ را تشکیل می‌دهند. نوار ظرفیت از TiO_2 اوربیتال‌های هیبریدی 2p اکسیژن با حالتهای 3d تیتانیم تشکیل شده و نوار هدایت از اوربیتال‌های خالص 3d ساخته شده است. در اثر تابش پرتو فرابنفش به نیمه‌رسانا دی اکسید تیتانیم، زوج الکترون - حفره تشکیل می‌شود [۱۱]. الکترون‌ها در طی یک واکنش کاهشی با اکسیژن مولکولی واکنشی داده و رادیکال‌های آنیون سوپر اکسید (O_2^{0-}) تولید می‌شود. از طرفی حوزه‌های تولید شده در طی یک واکنش اکسایشی با آب واکنش داده و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌کنند. این دو رادیکال تولید شده بسیار پرانرژی و واکنش‌پذیر هستند و با ترکیبات آلی و آلودگی‌های مختلف واکنش داده و باعث تجزیه آنها می‌شوند. در اثر شکستن پیوندهای مواد آلی و تجزیه آنها خواص سمی و خطرناک آنها از بین رفته و محصولات به مراتب کم خطرتر و غیرسمی‌تر از مواد اولیه هستند.



شکل ۲- محدوده طول موج‌های پرتو نور خورشید [۱۱].

هر فاکتوری که باعث کندی فرآیند ترکیب مجدد بشود و یا به انتقال الکترون – حفره به گونه‌هایی که جذب سطحی شده‌اند کمک کند، باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود. شکل ۳ جذب فوتون و تشکیل جفت الکترون- حفره و مهاجرت الکترون و حفره را نشان می‌دهد [۱۲]. نمونه تجاری نانوتیتان با نام تجاری P25 ,Deggusa در بازار موجود است که مساحت سطح ویژه و اندازه‌ی بلور آن به ترتیب $50\ m^2gr^{-1}$ و ۳۰ nm می‌باشد.



شکل ۳- مراحل فوتوکاتالیستی تیتان [۱۲].

۲-۳- آبدوستی تیتان

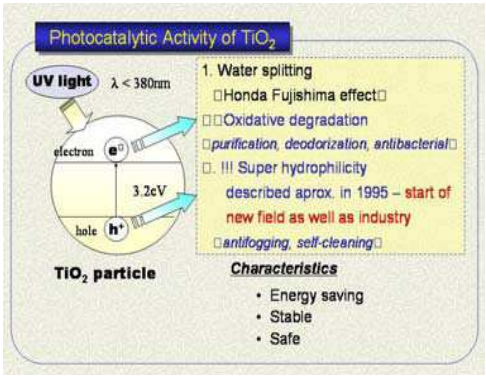
هیدروفیل کلمه‌ای است از زبان یونانی، در زبان یونانی هیدروز (hydros) به معنی آب و فیلیا (philia) به معنی دوستی، اشاره دارد به خاصیت فیزیکی یک مولکول که می‌تواند به واسطهٔ پیوند هیدروژنی اتصالی ناپایدار با آب داشته باشد. خاصیت آب‌دوستی تیتان اولین بار در سال ۱۹۹۷ توسط ونگ و همکارانش کشف شد [۱۴]. این خاصیت در اثر تابش پرتو فرابنفش به این ماده ایجاد می‌شود. خاصیت آب‌دوستی تیتان باعث می‌شود تا قطرات آب روی سطوحی که با این ماده پوشانیده شده‌اند همواره با زاویه‌ای بسیار کم قرار گیرند و تمایل به پخش شدن روی سطح و خیس کردن آن را داشته باشند و به صورت قطره روی سطح باقی نمی‌ماند و در نتیجه تمایل به مه کردن در محیط‌های مرطوب کم می‌شود همچنین کشش و جاذبه بالای نانوتیتان به آب موجب اثر خود پاک شوندگی این سطوح می‌گردد. به گونه‌ای که آب باران می‌تواند خاک را از روی آن بشوید و جابجا کند [۱۴]. جذب ترجیحی مولکول‌های آب در مکان‌های عیوب سطحی ایجاد شده نوری TiO_2 منجر به آبدوستی می‌گردد. فرآیندهای تشکیل این عیوب سطحی توسط واکنش‌های زیر بیان می‌شوند.

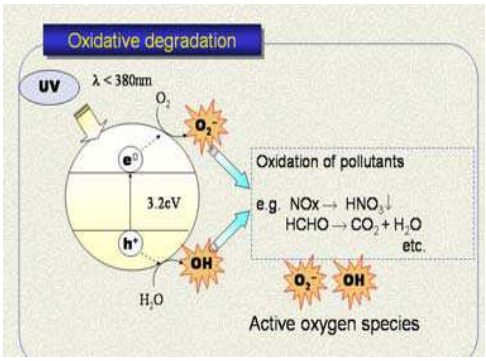
$$TiO_2 + 2h\nu \rightarrow 2h^+ + 2e^-$$
$$O^{2-} + 2h^+ \rightarrow 1/2O_2 + (\text{Oxygen vacancy}) \qquad (۱)$$
$$Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+} (\text{surface trapped electron})$$

در این فرآیند الکترون‌ها و حفرات به آرامی تولید می‌شوند که الکترون‌ها کاتیون‌های Ti (IV) را به Ti (III) احیا می‌کنند و الکترون‌های به دام افتاده سطحی را ایجاد می‌کند که این الکترون‌های به دام افتاده سطحی، تمایل به واکنش ناگهانی به O_2 جذب شده روی سطح TiO_2 را دارند که باعث تشکیل یون‌های O_2^- یا O_2^{2-} می‌گردد. حفرات نیز یون‌های O_2^- یا O_2^{2-} را اکسید می‌کنند و جای خالی اکسیژن به وجود می‌آید که مولکول‌های آب درون حفرات اکسیژن قرار می‌گیرند و باعث جذب گسسته مولکول‌های آب روی سطح می‌شوند که باعث می‌شوند تا سطح خاصیت آب‌دوستی پیدا کند. این خاصیت باعث می‌شود تا همواره به جای قطرات آب با زاویه زیاد روی سطح، یک لایه نازک از آب روی سطح تشکیل شود [۱۴].

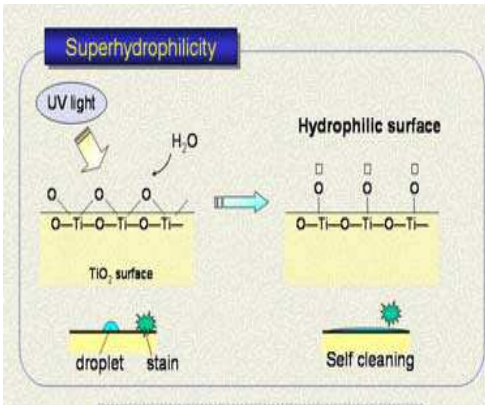
۲- ۴- فرآیند خود تمیزشوندگی

خود تمیزشوندگی نانوتیتان شامل دو فرآیند اصلی فتوکاتالیزوری و آب‌دوستی است. خاصیت آب‌دوستی و فتوکاتالیزوری با هم متفاوت هستند. در واقع بعد از تولید الکترون - حفره (قسمت مشابه دو خاصیت) در اثر تابش نور، دو واکنش متفاوت از هم ممکن است صورت گیرد [۱۵]. انجام این دو واکنش هیچ منافاتی با هم نداشته و هر دو هم‌زمان در روی یک سطح نیز می‌تواند اتفاق افتند. به علت اینکه سطح آب‌دوست است گروه‌های هیدروکسیل زیادی می‌توانند جذب سطحی شوند و باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری می‌شوند. بنابراین آب‌دوستی، خاصیت فتوکاتالیزوری را بهبود می‌بخشد. از طرف دیگر سطح فیلم می‌تواند ترکیب‌های آلاینده زیادی را به خود جذب سطحی کند و این ترکیب‌ها سطح آب‌دوست را به سطح آب‌گریز تبدیل می‌کنند. خاصیت فتوکاتالیزوری می‌تواند ترکیب‌های آلی روی سطح را تجزیه کند و باعث تجدید خاصیت آب‌دوستی شده و این خاصیت تا مدت زمان زیاد باقی می‌ماند [۱۶، ۱۵]. همان‌گونه که بیان شد تیتان یک ماده نیمه‌هادی است که پهنه انرژی ممنوعه نسبتاً وسیع حدود ۳/۲ الکترون – ولت دارد [۶]. وقتی یک پرتو نور با انرژی مساوی یا بالاتر از ۳/۲ الکترون – ولت به آن بتابد، الکترون از باند ظرفیت خارج شده و به باند هدایت می‌رود. بدین ترتیب یک حفره در باند ظرفیت و یک الکترون در باند هدایت ایجاد خواهد شد. در نتیجه این عمل طبق معادله (۱) دو جفت الکترون – حفره به وجود می‌آید. یون‌های هیدروکسیل (OH^-) در حفره می‌افتند و منجر به تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیلی می‌شوند که باعث اکسیداسیون بسیار قوی هستند. وقتی که تله‌های ایجاد شده برای الکترون‌ها از گونه‌های اکسیژنی باشند، منجر به تشکیل گونه‌های سوپراکسیدی O_2 می‌شوند که عوامل کاهنده قوی هستند. تولید این عوامل کاهنده و اکسیدکننده قوی سبب می‌شوند تا ماده آلی به دی‌اکسیدکربن و آب تبدیل شود. بدین ترتیب قدرت چسبندگی ماده آلی روی سطح شیشه کم شده و محصولات تولید شده حاصل از واکنش آلودگی‌ها با پوشش در اثر وزش باد یا بارش آب باران از سطح جدا می‌شوند (شکل۵، ۴) [۱۷]. در محیط‌هایی که میزان نور و پرتو فرابنفش برای فعال شدن خاصیت کاتالیزوری کافی نباشد، انرژی برای خارج کردن الکترون‌های باند ظرفیت تیتان کم است.





شکل ۴- برخورد پرتو با انرژی بزرگتر از ۳/۲ ev و تشکیل الکترون - حفره [۱۷].



$$\text{Organic} + O_2 \xrightarrow{h\nu \geq E_{bg}(TiO_2)} CO_2 + H_2O$$

شکل ۵- تولید عوامل کاهنده و اکسیدکننده قوی و در نتیجه تجزیه ماده آلی به CO_2 یا H_2O [۱۷].

اگر برای کاهش باند ممنوعه تیتان بخواهیم دوباره جفت الکترون – حفره‌ها را با هم ترکیب کنیم، به‌دنبال آن خاصیت فتوکاتالیزوری کم می‌شود [۹]. برای رفع این مشکل یک راه مناسب برای کاهش پهنه ممنوعه تیتانیا دوپ کردن یون‌های فلزی به تیتان است. به دنبال این کار خاصیت فتوکاتالیزوری، ضد باکتری و خود تمیزشوندگی تا حد زیادی بهبود می‌یابد [۱۶،۴]. آب‌های جذب شیمیایی شده می‌توانند لایه‌های بیشتری از مولکول‌های آب را با نیروی واندروالس و پیوندهای هیدروژنی جذب کنند و مانع از تماس نزدیک بین سطح و آلاینده‌های جذب شده شوند. بنابراین مواد آلاینده جذب شده بر سطح به آسانی به وسیله گسترش آب حذف شده و لایه اثر خود تمیزشوندگی را نشان می‌دهد. این اثر به علت اثر کمک‌کننده[1] بین خاصیت فتوکاتالیزوری و آب‌دوستی تا مدت زمان زیادی باقی می‌مانند. خاصیت فتوکاتالیزوری نقش بسیار مهمی در حفظ اثر خود تمیزشوندگی نشان می‌دهد:

الف- با تجزیه ترکیب‌های آلاینده به آب، CO_2 و ترکیب‌های آلی، به صورت مستقیم باعث تجدید اثر خود تمیزشوندگی می‌شود.

ب- با تجزیه ترکیب‌های آلاینده باعث تجدید خاصیت آب‌دوستی شده و به صورت غیرمستقیم باعث تجدید اثر خود تمیزشوندگی می‌شود [۱۸]. با توجه به مطالب ذکر شده، دی‌اکسید تیتانیوم علاوه بر کاربرد در تصفیه فاضلاب‌ها و در صنایع رنگ، در چند سال اخیر برای دو کاربرد اساسی دیگر نیز مطرح شده است. یکی از آنها استفاده برای حذف آلاینده‌های هوا و رنگ‌زدایی است که از خاصیت فتوکاتالیزوری استفاده می‌شود و کاربرد دیگر استفاده برای ساخت نانولایه‌های خود تمیزشونده با استفاده از خاصیت فوق آب‌دوستی این ماده است [۱۹].

۲-۵- سنتز و پوشش‌دهی

اغلب سنتز و پوشش‌دهی نانوتیتان جهت کاربردهای خود تمیزشونده هم‌زمان صورت می‌گیرد لیکن الزامی نیست. برای این کار می‌توان روش‌های متعددی بکار برد [۲۱، ۲۰]. فراوان‌ترین تحقیقات مربوط به سه روش سل- ژل، پوشش‌دهی یا بخار شیمیایی و روش میکروامولسیون می‌باشد.

۲-۵-۱- سل- ژل

در این روش مرحله آنیل کردن وجود دارد که باعث می‌شود سدیم از شیشه به فیلم اکسید تیتانیوم نفوذ کند و در نتیجه خواص نهایی فتوکاتالیستی تخریب شود. پوشش‌هایی که از این روش بدست آمده‌اند، مقاومت به سایش ضعیف دارند که باعث می‌شود به راحتی خراشیده شوند. روش پوشش‌دهی سل - ژل در سطوح بزرگ مشکلات زیادی دارد بنابراین روش ایده‌آل برای این نوع شیشه‌ها نیست [۲۶-۲۲].

۲-۵-۲- روش پوشش‌دهی با بخار شیمیایی

در این روش توسط واکنش‌هایی که صورت می‌گیرد، به‌علت گرمای اعمال شده، زیرلایه فعال می‌شود. در این روش ترکیب و ریزساختار ترکیبات رسوب داده شده از بخار قابل کنترل هستند در نتیجه این روش پوشش‌دهی، در صنایع مختلف از جمله صنعت خودرو، به طور گسترده‌ای استفاده می‌گردد. در پوشش‌دهی با بخار شیمیایی، می‌توان پوشش‌هایی با ضخامت ۴۰ نانومتر اعمال نمود [۲۸، ۲۷].

۲-۵-۳- میکروامولسیون

سنتز نانوذرات و لایه‌نشانی به روش میکروامولسیون از دهۀ ۱۹۸۰ از زمانی‌که محلول‌های کلوئیدی از نانو ذرات فلزی تهیه می‌شدند، بسیار مورد

[1] Synergetic effect

توجه بوده است. روش میسل یکی از جدیدترین روش‌ها برای ساخت مواد نانو بلوری است. تحقیقات بر این نکته تاکید دارند که این روش گزینهٔ مناسبی برای سنتز پودرهای اکسید فلزی نانوساختاری با خواص کنترل شده است. با اعمال کنترل دقیقی بر روی عوامل موثر در واکنش روش میکروامولسیون، این روش قادر است ذراتی با شکل و ابعاد دقیق تولید کند [۲۹].

۳- پوشش‌های نانو رزین پلیمری

قابل توجه است که برای تولید شیشه‌های خود تمیزشونده فقط از پوشش‌های فتوکاتالیزوری نانوتیتان استفاده نمی‌شود بلکه نانو رزین‌های پلیمری متنوعی در بازار اروپا یافت می‌شود که می‌توان با پاشش آن‌ها بر روی شیشه و سرامیک سطوحی خود پاک‌شونده ایجاد کرد اما باید در نظر داشت که این ویژگی موقتی است و نیاز به تجدید و بازسازی دوباره پوشش دارد چرا که پوشش‌های پلیمری بر روی سرامیک و شیشه پایدار نیستند. رنگ و پوشش‌های سرامیک و شیشه همواره طی فرآیند عملیات حرارتی درون کوره‌ای، با دمای بالا پایدار می‌گردند. حتی در مورد پنجره‌هایی که به جای شیشه از پلیمرهای جدید UPVC[1] نیز ساخته می‌شود پوشش‌های خود تمیزشونده نانو رزین پلیمری پس از مدتی از بین می‌روند. به عنوان مثال شرکت Eurochem chemicals نوعی پوشش رزینی به نام Nanoconservaseal 66 برای صنعت پنجره UPVC تولید کرده است. این محصول، جلادهنده یا واکس نیست بلکه یک نانو رزین پلیمری با فناوری پیشرفته است که با سطح UPVC پیوند خورده و در آن تا عمق ۵ میکرون نفوذ می‌کند و باعث ایجاد یک پوشش مقاوم در برابر هوا می‌گردد [۳۰].

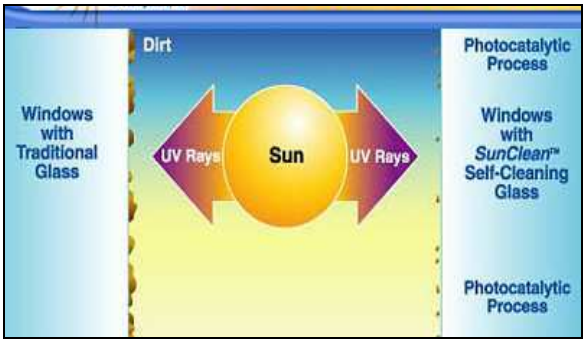
این ماده الکلی مبتنی بر فناوری نانو است که به صورت یک بسته عرضه می‌شود و به روی UPVCها قبل، و بعد از نصب قرار می‌گیرد. این محصول برای صنعت تمیز کردن پنجره‌های UPVC بسیار مناسب است و آن‌ها را از گزند باران‌های اسیدی، مدفوع پرندگان و رنگ پریدگی حاصل از تأثیر پرتو فرابنفش مصون می‌دارد. همچنین UPVC را از آلاینده‌های عمومی موجود در اتمسفر که ممکن است باعث کثیفی یا آسیب دیدن آن شوند حفاظت می‌کند. Nanoconservaseal 66 یک افزودنی مفید برای خانه‌هایی است که UPVC آنها تمیز به نظر نمی‌رسد و برای مدت یک سال به صورت نو و درخشان عمل محافظت را انجام می‌دهد و استفاده از آن برای یک سال توصیه می‌شود. این ماده می‌تواند به پلی‌کربنات‌های موجود در سقف گلخانه‌ها نیز اضافه شود. محصولات دیگری با نام‌های Clear View 66 و Crystal Vision برای تمیز نگاه داشتن شیشه تولید شده‌اند که در شیشه، آینه، مبلمان شیشه‌ای و وسایل پلی‌کربناتی به کار گرفته می‌شوند. در تبلیغات محصولات نامبرده بیان می‌شود که آنها روی شیشه پوششی را ایجاد می‌کند که به مانند سدی سطح را از باران‌های اسیدی، مدفوع پرندگان، شیره درختان و ذرات رادیواکتیو صنعتی حفظ می‌کند و شیشه را قادر می‌سازد برای دوره طولانی‌تر پاکیزه بماند. این ماده در هر شش ماه، یک بار مورد استفاده قرار می‌گیرد و برای استفاده در پوشش سطوح بزرگ، ادارت، گلخانه‌ها و غیره مناسب است. Clear view 66 تا ۲۰ درصد به کاهش آلودگی کمک می‌کند. این ماده به تنهایی استفاده می‌شود و نیازی به افزودن مواد دیگر نیست [۳۱].

۴- شیشه‌های خود تمیزشونده

تحقیقات طولانی از اوایل دهه ۱۹۹۰، بر روی فناوری ساخت پوشش با لایه‌های نازک آغاز شد. ۵ تا ۷ سال طول کشید تا یافته‌های آزمایشگاهی تبدیل به خط تولید ساخت شیشه‌های همیشه تمیز شود و بالاخره در سال ۲۰۰۲ در دنیا به نحو گسترده‌ای مورد استفاده قرارگرفتند [۳۲].

اکسید تیتانیوم در حالت عادی پودری سفید رنگ است و با فناوری عادی نمی‌توان از این پودر به عنوان پوشش روی شیشه استفاده کرد زیرا، شیشه را مات و کدر می‌کند و امکان دیدن اجسام در آن سوی شیشه دیگر ممکن نخواهد بود. اما فناوری‌های جدید اجازه ساخت شیشه با پوشش‌هایی با ضخامت ۱۵ نانومتر را فراهم کرده و همین باعث می‌گردد که از لحاظ ظاهری هیچ تفاوتی با شیشه‌های عادی نداشته باشد و در عین حال تفاوت عمده‌ای در عملکرد این شیشه‌ها نسبت به شیشه‌های معمولی حین بارندگی شکل ۶ و در مقابل آلودگی شکل ۷ وجود دارد [۳۳، ۱۷].

شکل ۶- مقایسه شیشه خود تمیزشونده (چپ) و شیشه‌های معمولی (راست) حین بارندگی [۱۷].



شکل ۷- مقایسه عملکرد شیشه‌های خود تمیزشونده و معمولی مقابل آلودگی [۱۷].

از مزایای شیشه‌های خود تمیزشونده می‌توان به موارد زیر اشاره نمود [۱۷]:

۱- کاملاً بی‌خطر (از اکسید تیتانیوم در کرم ضد آفتاب و غیره استفاده می‌شود)

۲- عدم چسبندگی آلودگی و کثافات بر روی سطوح

[1] Un plasticized polyvinyl chloride

۳- پاک‌شدن گل و لای به وسیله آب باران
۴- عدم رسوب گرفتن سطوح
۵- به کار بردن این شیشه‌ها در خودرو باعث می‌شود سطح شیشه خودرو تا ۵۰۰۰۰ کیلومتر بدون برف پاک‌کن تمیز بماند
۶- افزایش استحکام و مقاومت شیشه در برابر خش افتادگی
۷- جلوگیری از تشکیل اثر انگشت روی شیشه
۸- تا ۲۰٪ شیشه روشن‌تر و شفاف‌تر می‌شود
۹- سطح شیشه تا ۳۰٪ یکنواخت‌تر می‌شود
۱۰- افزایش دید از طریق شیشه در شرایط نامناسب آب و هوایی
۱۱- کاهش انتقال صدا تا ۲۴٪ در مقایسه با شیشه‌های معمولی
۱۲- کاهش مقدار عبور پرتو فرابنفش از شیشه، که در نتیجه آن از کدر شدن سطوح کنترلی و داشبرد جلوگیری می‌شود
۱۳- شیشه تا مدت زمان طولانی تمیز باقی می‌ماند
۱۴- دوام بالا
۱۵- باعث کاهش نیاز به مواد شوینده و پاک‌کننده و در نتیجه کاهش آلودگی محیط زیست می‌شود

۵- سرامیکهای خود پاک‌شونده

با توجه به اثرات مخربی که مصرف بی رویه انرژی در آلوده‌سازی محیط زیست کره زمین به‌وجود آورده است، می‌توان به اهمیت این فناوری پی برد. در حال حاضر از پوشش‌های نانوتیتان در خارج از خانه و در مقابل نور، نظیر پنجره‌های خود تمیزشونده استفاده می‌شود. پرتو فرابنفش پایین‌تر از یک طول موج معین، باعث تحریک الکترون‌ها و پدیده اکسیداسیون می‌گردد. خاصیت گندزدایی این اکسیداسیون حتی بسیار بهتر از مواد شوینده شیمیایی و سفیدکننده‌ها است. اگر چه تحقیقات پیرامون فرآیند فتوکاتالیزوری و خاصیت خود پاک‌شوندگی بسیار زیاد است و چندین سال در سطح بین‌المللی انجام گرفته است لیکن چالش‌هایی در تولید صنعتی و کاربردی آن در محصولات سرامیکی به چشم می خورد که باعث شده سرامیک‌های خود پاک‌شونده به طور صنعتی تولید نگردند. (تولید بسیار محدود، قیمت بالا و انحصاری بودن) یکی از موارد مهم در فرآیند فتوکاتالیزوری و در پی آن خاصیت خود تمیزشوندگی سطح این است که چنین پوششی با پرتو فرابنفش تحریک می‌شود. بنابراین از آن‌جایی که سرامیک‌های بهداشتی بر خلاف شیشه‌ها اغلب درون ساختمان استفاده می‌شوند، احتمال تابش مستقیم خورشید و در نتیجه پرتو فرابنفش کم است. به منظور کاربرد فرآیند فتوکاتالیزوری در صنعت سرامیک محققان باید کاری کنند که پوشش دی‌اکسید تیتانیوم در محیط داخل ساختمان هم کارآیی داشته باشد و باید آن را با نور داخل ساختمان تحریک کنند. برای رفع این مشکل محققان سعی دارند، ترکیب شیمیایی این پوشش را با افزودن عناصر دیگری مانند آهن و نیتروژن اصلاح کنند، تا به‌توان از نورهای با طول موج بلندتر هم برای تحریک پوشش استفاده نمود. این راهکار می‌تواند از طریق تهیه کامپوزیت و یا ایجاد محلول جامدهای حاوی نانوتیتان انجام گیرد. حضور کربن نیز در تیتان باعث افزایش خاصیت فوتوکاتالیزوری در محدودهٔ فرابنفش گردیده و همچنین تاثیری مثبت بر خاصیت رنگ‌بری کامپوزیت نانوتیتان دارد. اگر از طریق سنتز هم‌زمان و انتخاب ترکیبی مناسب، پوشش جدیدی حاصل شود که پیوند انرژی ممنوعه مستقیم و کوتاه‌تری از آناتاز داشته باشد، با استفاده از آن نظافت سرویس‌های بهداشتی به کاری بسیار آسان تبدیل می‌شود [۳۴-۳۷]. در حال حاضر محققان موفق شده‌اند که در مراحل آزمایشگاهی این پوشش‌های اصلاح‌شده با نانوذرات جدید را روی شیشه به کار ببرند، به طوری که با نور حاصل از لامپ داخل ساختمان تحریک شده و حتی می‌تواند میکروب Escherichia coli را از بین ببرد. اگر بتوان از این پوشش‌ها در کاشی، سرویس‌های بهداشتی، حمام و یا پوشش وان استفاده نمود، دیگر نیازی به پاک‌کننده‌های شیمیایی فراوان نخواهیم داشت.

۶- نتیجه‌گیری

ویژگی خود تمیزشوندگی در صنعت شیشه و سرامیک در صورت استفاده از پوشش‌های نانو تیتان می‌تواند دایمی باشد و براساس پدیده‌های فتوکاتالیزوری و آب‌دوستی نانو تیتان صورت می‌گیرد. با توجه به مزایای شیشه خود تمیزشونده و اهمیت استفاده از این نوع شیشه‌ها، به‌خصوص در وضعیت نامناسب آب و هوائی، همچنین با توجه به تولید این نوع شیشه‌ها در جهان، هنوز در صنعت ایران این نوع شیشه به مرحله تولید چشم‌گیر نرسیده است. هم‌اکنون در جهان شیشه‌های خود تمیزشونده به طور گسترده‌ای تولید و مورد استفاده قرار می‌گیرند. در مورد تولید صنعتی سرامیک‌های خود پاک‌شونده در سطح بین‌الملل هنوز تحقیقات ادامه دارد. چنانچه تهیه و تولید پوشش نازکی از ذرات فتوکاتالیزور و تحریک‌پذیر با نور مرئی امکان‌پذیر گردد، می‌توان سرویس‌های بهداشتی را بدون نیاز به پاک‌کننده‌های شیمیایی همیشه تمیز نگه داشت. این نانوذرات با کشتن میکروب‌ها و از بین بردن ترکیبات آلی حتی سرویس‌های بهداشتی را بهتر و بیشتر تمیز می‌کنند.

۷- مراجع

1. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Jr, "Photocatalysis on TiO_2 surfaces: Principles, mechanisms and selected results", J. Chem. Rev.,95, 735-758, **1995**.
2. Fujishima, K. Hashimoto, T. Wanatabe, "TiO_2 photocatalysis: Fundamentals and applications", BKC Tokyo, **1999**.
3. S. N. Hosseini, S. M. Borghei, M. Vossoughi, N. Taghavinia, "Immobilization of TiO_2 on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol", Appl. Catal., B 74, 53-62, **2007**.
4. S. baneje, "Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy", Current science, 90, 10, 25, **2006**.
5. G. K. L. Goh, Ch. P. K. Liew, J. Kim, T. J. White, "Atmospheric cold plasmas for synthesizing nanocrystalline anatase TiO_2 using dielectric barrier discharges", J. Cryst. Growth, 291, 94-99, **2006**.
6. M. Hosseini Zori, "Synthesis of TiO_2 nanoparticles by microemulsion/heat treated method and photodegradation of methylene blue", J. Inorg. Organomet. Polym., 21, 81-90,

2011.
7. "Titanium-Oxide Photocatalyst", Three Bond Technical News Issued January 1, http://www. threebond.co.uk/Portals/0/ tech62. pdf, **2004**.
8. H. S. Na, W. S. Choi, Ch. H. Kwon, S. H. Lee, Y. K. Hong, K. W. Heo, J. H. Choy, Y. S. Han, "Method for making anatase type titanium dioxide photocatolyst", US 6, 576, 589 B1, **2003**.
9. Y. Daiko, H. Yajima, T. Kasuga, "Preparation of porous titanium phosphate glass-ceramics for NH3 gas adsorption with self-cleaning ability", J. Eur. Ceram. Soc. 28, 267–270, **2008**.
10. D. Paola, G. Cufalo, M. Addamo, M. Bellardita, R Campostrini, M. Ischia, R. Ceccato, L. Palmisano, "Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO_2 (brookite, rutile and brookite-based powders prepared by thermohydrolysis of $TiCl_4$ in aqueous chloride solutions", collids and surfaces, A: Physicochem. Eng. Aspects, 317, 366-376, **2008**.
11. S. J. Teichner, "The origins of photocatalysis", J. porous Mater, 15, 311-314, **2008**.
12. M. I. Litter, "Heterogeneous photocatalysis Transition metalions in photocatalytic systems", Appl. Catal., B, 23, 89-114, **1999**.
13. M. A. Fox, M. T, Dulay, "Heterogeneous photocatalysis, Chem, Rev, 93, 341-357, **1993**.
14. U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide", Surface science Reports, 48, 53-229, **2003**.
15. V. Cernigoj, U. L. Stangar. P. Trebse, P. R. Ribic, "Comparison of different characteristic of TiO_2 films and their photocatalytic properties", Acta. chim. Slov., 53, 29-35, **2006**.
16. euvananont, C. Junin, K. Inpor, P. Limthongkul, C. Thanachayanont, "TiO_2 optical coating layers for self-cleaning applications", Ceram. Int., 4, 20-25, **2007**.
17. جواد مرزبان راد، سعید باغشاهی، مهناز کرباسی، مصطفی پهلوانی،" شیشه‌های خودرو با خاصیت کم گسیل، خود تمیزشونده و ایمنی"، همایش ملی نوآوری در صنعت خودرو ایران، مهرماه **۱۳۸۷**.
18. Mills, G. Hill, Sh. Bhopal, I. P. Parkin, Sh. A. O'Neill, "Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis", J. Photochem. Photobiol. A, 160, 185-194, **2003**.
19. M. A. Fox, M. T. Dulay, "Acceleration of secondary dark reactions of intermediates derived from adsorbed dyes on irradiated TiO_2 powders", Chem. Rev., 93, 341-357, **1993**.
20. K. Nagaveni, G. Sivalingam, M. S. Hegde, G. Madras', "Solar photocatalytic degradation of dyes: High activity of combustion synthesized nano TiO_2", Appl. Catal. B, 48, 83-93, **2004**.
21. X. Chen, S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and Applications", Chem. Rev., 107, 2891-2959, **2007**.
22. S. Sahni, S. B. Reddy, B. S. Murty, "Influence of process parameters on the synthesis of nano- titania by sol-gel rout", Mater. Sci. Eng. A, 452-453, 758-762**, 2007**.
23. M. Kanna, S. Wongnawa, "Mixed amorshous and nanocrystalline TiO_2 powders prepared by sol-gel method: characterization and photocatalytic study", Mater. Chem. Phys., 110, 166-175, **2008**.
24. P. Kluson, P. Kacer, T. Cajthaml, M. Kalaji, "Preparation of titania mesoporous materials using a surfactant-mediated sol-gel method", J. Mater. Chem., 11, 644-651, **2001**.
25. Y. Hu, Ch. Yuan, "Low-temperature preparation of photocatalytic TiO_2 thin films from anatase sols", J. Cryst. Growth, 274, 563-568, **2005**.
26. O. Harizanov, A. Harizanova, "Development and investigation of sol-gel solutions for the formation of TiO_2 coating", Sol. Energy Mater. Sol. Cells., 63, 185-195, **2000**.
27. K. H. Wang, H. H. Tsai, Y. H. Hsieh, "The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO_2 supported on glass bead", Appl. Catal. B, 17, 313-320, **1998**.
28. hongfu, C. Wang, S. Pang, X. Li, Y. Tao, H. Tang, M. Lia, "Photocatalytic TiO_2 films prepared by chemical vapor deposition at atomospher pressure", J. noncrystalline solids, 1440-1443, **2008**.
29. V. Chhabra, Y. Pillai, B. K. Mishra, A. Morrone, D. O. Shah, "Synthesis, characterization, and properties of micro emulsion-mediated nanophase TiO_2 particles, Langmuir, 11, 3307-3311, **1995**.
30. L. J. Sheng, M. J. Ping, L. G. Chuan, F. Y. Wen, D. Yan, "Preparation and photocatalytic activity of composite films containing clustered TiO_2 particles and mineral tourmaline powders", Trans. Non ferrous Met. Soc. China 16, 542-546, **2006**.
31. X. Zhao, Q. Zhao, J. Ya, B. Liu, "Development of multifunctional photoactive self-cleaning glasses", J. Non-Cryst. Solids, 354, 1424-1430, **2008**.
32. N. P. Mellott, C. Durucan, C. G. Pantano, M. Guglielmi, "Commerical and laboraty prepared titanium dioxide thin films for self-cleaning glasses, photocatalytic performance and chemical durability", Thin solid films, 502, 112-120, **2006**.
33. R. Rao, V. Dutta, "Low-temperature synthesis of TiO_2 nanoparticles and preparation of TiO_2 thin films by spray deposition", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 91, 1075-1080, **2007**.
34. Y. Q. Wang, X. J. Yu, D. Z. Sun, "Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of $TiO_{2-x}N_x$ nanocatalyst", J. Hazard. Mater., 144, 328-333, **2007**.
35. K. R. Wu, T. P. Cho, "Photocatalytic properties of visible-light enabling layered titanium oxide/ tin Indium oxide films", Appl. Catal. B, 80, 313-320, **2008**.
36. F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, "Non-conventional methodologies for transition-metal catalysed carbon–carbon coupling: a critical overview", Tetrahedron, 61, 11771–11835, **2005**.
37. R. Benedix, F. Dehn, J. Quaas, M. orgass, "Application of titanium dioxide photocatalysts to create self-cleaning building materials", LACER No. 5, **2008**.