

بررسی اثر پلاسمای سرد (DBD) بر روی خواص سطحی نانولایه TiO_2 روی سطح سرامیک

اردشیری سلمان^۱، خواجه امینیان محسن^۱، شریفیان مهدی^۱، اسماعیلی عباس^۲، حکیمی محسن^۱،

۱-دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، ایران^۱

۲-شرکت کاشی مسعود، یزد، ایران^۲

در این تحقیق از پلاسمای سرد یا *Dielectric Barrier Discharge (DBD)* برای تغییر خواص سطحی مواد استفاده شده است. پلاسما به وسیله یک دستگاه مولد متناوب پلاسمای سرد ایجاد شده است. یک سرامیک خام و یک سرامیک لایه نشانی شده توسط نانولایه دی اکسید تیتانیوم در میان الکترودهای دستگاه قرار گرفته است. نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به روش سل ژل تهیه شده و با روش اسپری بر روی سطح سرامیک لایه نشانی شده است. سرامیک لایه نشانی شده توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم مراحل پخت را بر روی خط تولید کارخانه طی کرده است. مشخصه های سطح سرامیک با استفاده از روش تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی (*SEM*)، طیف پراش پرتو ایکس (*XRD*) و آزمایش زاویه تماس قطره آب مورد مطالعه گرفته شده است. ترشوندگی سطوح با اندازه گیری زاویه تماس سطح با قطره آب اندازه گیری شده است. نتایج نشان داده که زاویه تماس قطره آب پس از تابش پلاسما افت کرده و باعث افزایش آبدوستی سطوح شده است و سطح سرامیک به یک سطح ابرآبدوست تبدیل شده است.

کلید واژه - ابرآبدوستی، پلاسما، زاویه تماس، نانو ذرات، خواص سطحی

Study the Effect of Dielectric Barrier Discharge Treatment on the Surface Properties of TiO_2 Nano layers on Ceramics

Ardeshiri Salman¹, Khajeh Aminian Mohsen¹, Sharifian Mehdi¹, Esmaeili Abbas², Hakimi Mohsen¹

1-Department of Physics, Yazd University, Yazd, Iran¹

2-Masoud Tile Company, Yazd, Iran²

In this research a dielectric barrier discharge (DBD) is used to study the changes of surface properties of materials. DBD is made by an AC generator in the atmosphere condition. A raw ceramic and a coated ceramic by titanium dioxide were treated by atmospheric pressure DBD. Titanium dioxide nanoparticle was synthesized by sol gel method and it was coated on the ceramic surface by spray coating. The coated ceramic was heated in the furnace of a ceramic factory. The surface of the sample was observed by scanning electron microscope (SEM) and X-Ray diffraction (XRD). The water contact angle on the ceramic surface was decreased after DBD treatment and the surface changed to a superhydrophilic surface.

Keywords: Superhydrophilic, Dielectric Barrier Discharge, Contact angle, Nanoparticle and Surface properties

۱- مقدمه

پلاسما چهارمین حالت ماده می باشد و در دو نوع پلاسمای سرد و پلاسمای گرم وجود دارد. برای پلاسمای سرد در سده ترین ترکیب بندی، DBD پلاسما شامل دو الکتروند نامتقارن منظم که توسط ماده دی الکتریک از جدا شده اند می باشد. الکتروند زیرین برای جلوگیری از شکل گیری پلاسما در سمت دیگر فعال کننده محصور شده است. الکتروند بالایی در بالای ماده دی الکتریک جای گرفته است. وقتی که ولتاژ کافی AC تامین شود، الکتروندهای نامتقارن یک میدان الکتریکی در بالای دی الکتریک به وجود می آورد که به طور ضعیف هوا را یونیزه می کند و باعث شکل گیری تخلیه پلاسما می شود. یک نیروی لورنتس در حضور میدان الکتریکی که باعث ایجاد یک نیروی خالص در جهت کاهش پتانسیل میدان الکتریکی می شود بر روی شارژ پلاسما تاثیر دارد. این نیرو محیط هوا را به سمت دیواره ها هدایت و یک سیال را از الکتروند بالایی خارج می کند. افت فشار در بالای الکتروندها ناشی از تخلیه سیال، منجر به یک اثر مکش هوا به سمت فعال کننده می شود. هوای یونیزه شده نور بنفش کم رنگی ساطع می کند [۱]. امروزه با توجه به مقرون به صرفه بودن از پلاسمای سرد برای بهینه سازی سطوح استفاده می شود. یکی از این بهینه سازی ها تغییر در ترشوندگی سطوح بسته به نیازهای مختلف می باشد. ترشوندگی سطوح را بر اساس زاویه تماس قطره آب با آن سطح اندازه گیری می کنند. بر این اساس سطوح با زاویه تماس کمتر از ۱۰ درجه را سطوح ابرآبدوست و سطوح با زاویه تماس بین ۱۰ تا ۹۰ درجه را سطوح آبدوست می نامند. سطوحی با زاویه تماس بین ۹۰ تا ۱۵۰ درجه را آبگریز و سطوح با زاویه بیشتر از ۱۵۰ درجه را سطوح ابرآبگریز معرفی می کنند. از عوامل موثر بر ترشوندگی سطوح، انرژی سطحی و زبری سطح می باشد. به طوریکه هرچه انرژی سطحی بیشتر باشد سطح آبدوست تر است. افزایش زبری سطح باعث می شود، برای سطوح آبدوست، سطح آبدوستی کمتر و برای سطوح آبگریز، سطح آبگریزی بیشتری داشته باشد [۲]. از کاربردهای سطوح آبدوست و آبگریز استفاده از آنها به عنوان سطوح خود تمیز شونده است. این سطوح با دو ساز و کار متفاوت خاصیت خود تمیز شوندگی را بروز می دهند. در سطوح ابرآبدوست دو نوع فرآیند دخیل

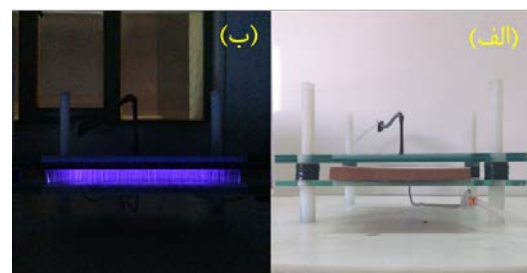
در خود تمیز شوندگی داریم. ۱: برخورد نور به سطح باعث تغییر در ساختار شیمیایی آلودگی ها و از بین رفتن آنها می شود. ۲: خاصیت آبدوستی به تشکیل یک لایه نازک آب بر روی سطح منجر می شود که باعث از بین رفتن آلودگی ها می شود [۳]. یکی از مواد پرکاربرد در ساخت سطوح خودتمیزشونده دی اکسید تیتانیوم می شد. این ماده دارای شکاف انرژی در حدود 3.0 eV است که در شرایط عادی با جذب نور باعث ایجاد حامل بار، حفره هایی با بار مثبت و الکترون هایی با بار منفی می شوند. این عامل ها به سطح مهاجرت می کنند، در آنجا الکترون ها با اکسیژن جو واکنش داده و تولید سوپراکسید می کنند که در مواجهه با ملکول های آلی آنها را به بخار آب و دی اکسید کربن تبدیل می کنند همچنین حفره ها باعث اکسایش ملکول های آلی می شوند [۴]

۲- چیدمان تجربی

۲-۱: ساخت محلول حاوی نانوذرات: برای بررسی تاثیرات پلاسما دو نوع سرامیک انتخاب شده است. یک سرامیک معمولی و یک سرامیک که توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم لایه نشانی شده و سپس مراحل پخت بر روی خط تولید کارخانه را طی کرده است. برای ساخت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم از پیش ماده های تتراایزوپروپیل اورتوتیتانات (TiPT)، اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)، هیدروکلریدریک اسید (HCl) و آب مقطر استفاده شده است. برای ساخت محلول حاوی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم مقداری محلول هیدروکلریدریک اسید به اتانول اضافه می شود. سپس بر روی همزن مغناطیسی ماده TiPT ($3/6 \text{ cc}$) قطره قطره به محلول حاوی الکل و اسید اضافه می شود. بعد از آن روی همزن آب مقطر اضافه می شود. این محلول به مدت دو ساعت بر روی همزن قرار می گیرد تا یک محصول یکنواخت بدهد. بعد از گذشت دو ساعت، محلول به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آلتراسونیک گذاشته می شود. بعد از گذشت این مرحله یک محلول یکنواخت حاوی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به دست می آید. محصول به دست آمده آماده لایه نشانی است. محلول به روش لایه نشانی اسپری بر روی سرامیک خام لایه نشانی می شود. در این روش توسط تفنگ اسپری از فاصله ۳۵ سانتی متری، محلول بر روی سرامیک خام

پاشیده می‌شود. تعداد لایه‌ها ده لایه بوده و هر لایه با فاصله زمانی ۲ دقیقه بر روی لایه دیگر لایه‌نشانی می‌شود. پس از آن نمونه در کوره‌ای با چرخه مخصوص پخت سرامیک پخت می‌شود.

۲-۲ تابش پلاسما: برای این کار از یک دستگاه (DBD) با بسامد ۵۰ Hz و ولتاژ ۱۵ kV و توان ۱۰ W مطابق شکل شماره ۱ استفاده شده است. برای این کار نمونه سرامیک‌های خام و لایه‌نشانی شده در ابعاد ۵ cm × ۵ cm بریده شده و در بازه‌های زمانی ۶۰ S تحت تابش پلاسما قرار می‌گیرد.



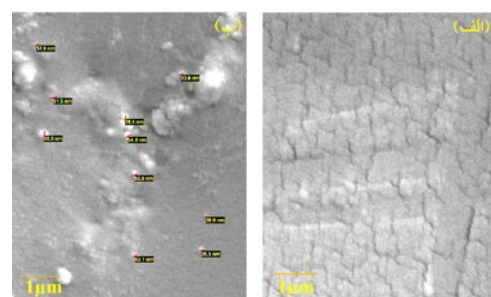
شکل ۱: (الف) دستگاه پلاسما، (ب) محیط پلاسما

فاصله بین دی‌الکتریک‌ها ۹ mm بوده است.

۳- نتایج

۳-۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM)

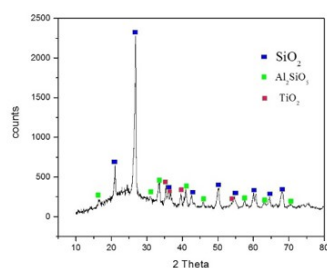
تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح سرامیک خام و سطح سرامیک لایه‌نشانی شده در شکل ۲ نشان داده می‌شود. در تصویر ۲ الف روی سطح کاشی خام ترک‌خوردگی‌هایی از مرتبه تقریبی ۳۰۰ نانومتر مشاهده می‌شود که ناشی از سرد شدن سریع لعاب کاشی در محیط کوره است. این ترک‌خوردگی مشکل چندانی برای لعاب به وجود نمی‌آورد و لعاب کاشی کارکرد خود را داراست. در تصویر ۲ ب حضور نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم لایه‌نشانی شده بر روی سطح مشاهده می‌شود. در این تصویر



شکل ۲: (الف) سرامیک خام، (ب) سرامیک لایه‌نشانی شده

همچنین مشاهده می‌گردد که افزودن نانو ذرات دی-اکسید تیتانیوم بر روی سطح باعث کاهش ترک-خوردگی سطح لعاب نیز شده است. میانگین اندازه نانوذرات حدود ۷۵ نانومتر برآورد می‌شود

۳-۲ طیف پراش پرتو X (XRD): طیف پراش پرتو X از سطح سرامیک لایه‌نشانی شده توسط نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در شکل ۳ نشان داده شده است. بررسی طیف پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد ترکیب غالب موجود روی سطح، سیلیکا (SiO_2) است که ماده اصلی تشکیل دهنده سطح لعاب سرامیک می‌باشد. این ترکیب به مقدار فراوان در لعاب سرامیک به کار برده می‌شود و شیشه‌ای بودن سطح سرامیک به خاطر وجود این ماده می‌باشد. ترکیب بعدی سیلیکات آلومینیوم (Al_2SiO_5) می‌باشد. این ترکیب برای شفاف بودن لعاب سرامیک به کار می‌رود. قله‌های $36/08^\circ$ ، $39/9^\circ$ ، $41/24^\circ$ و $54/32^\circ$ با قله‌های ساختار روتایل نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) مطابقت دارد. قله دیگر ساختار روتایل در حدود 26° است که احتمالاً با قله مربوط به سیلیکا روی هم افتاده است. ساختار هندسی نانوذرات تتراگونال می‌باشد. با وجود ترکیبات غالب مانند سیلیکا و سیلیکات آلومینیوم در آنالیز طیف پرتو X قله‌های نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم نیز دیده می‌شود.

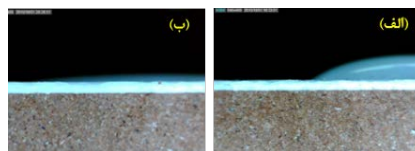


شکل ۳: طیف پراش پرتو X

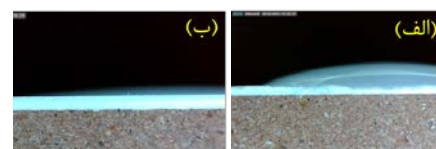
با توجه به دیده شدن این نانوذرات در تصویر SEM مشاهده این قله‌ها در طیف پراش پرتو ایکس دور از انتظار نیست.

۳-۳ تغییرات زاویه تماس: تغییر آبدوستی

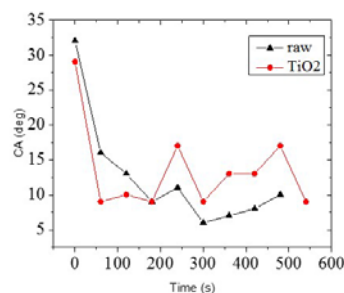
سرامیک‌ها توسط زاویه تماس قطره آب با سطح اندازه‌گیری می‌شود. در شکل شماره ۴ تصویر قطره آب برای سرامیک خام (بدون لایه) قبل از قرار گرفتن در محیط پلاسما و بعد از آن نشان داده شده است. محیط پلاسما سطح را طوری تغییر داده است که در تصویر (ب) قطره آب به صورت یک لایه بر روی سطح سرامیک قرار گرفته و پدیده ابرآبدوستی را نشان می‌دهد. در شکل ۵ که تصاویر مربوط به سرامیک لایه‌نشانی شده توسط نانوذرات دی اکسید تیتانیوم می‌باشد نیز زاویه تماس قطره آب کاهش پیدا کرده و یک سطح ابرآبدوست به وجود آمده است. از قطره آب بر روی سطح سرامیک با دوربین با بزرگنمایی ۲۳۰ برابر عکس برداری شده سپس با رسم خط مماس بر امتداد تصویر قطره در نقطه تلاقی با سطح زاویه تماس قطره با سطح را اندازه‌گیری شده است.



شکل ۴: تصویر قطره آب بر روی سطح سرامیک بدون لایه TiO_2 (الف) قبل از قرار گرفتن در محیط پلاسما، (ب) بعد از محیط پلاسما



شکل ۵: تصویر قطره آب بر روی سطح سرامیک با لایه TiO_2 (الف) قبل از قرار گرفتن در محیط پلاسما، (ب) بعد از محیط پلاسما



شکل ۶: نمودار تغییرات زاویه تماس بر حسب زمان

در نمودار شکل ۶ تغییرات زاویه تماس قطره آب روی سطح سرامیک بر حسب زمان قرار گرفتن سرامیک در محیط پلاسما نشان داده شده است. این نمودار بیانگر کاهش زاویه تماس قطره آب بر روی سطح بعد از قرار

گرفتن در محیط پلاسما می‌باشد که نشان می‌دهد سطح سرامیک از یک سطح آبدوست به یک سطح ابرآبدوست تبدیل شده است. پلاسما یگ گاز تقریباً یونیزه شامل الکترون‌ها، اتم‌ها و گونه‌های طبیعی می‌باشد. از فرایندهایی که در برخورد گاز پلاسما با سطح رخ می‌دهد می‌توان از فعال سازی سطح نام برد. ذرات در برهمکنش مستقیم با سطح بدون تخریب سطح، ترکیب سطحی آن را تغییر می‌دهند. در فعال سازی سطح پیوندهای سطحی با پیوندهای قطبی‌تر مانند گروه‌های هیدروکسیل (OH) جایگذاری می‌شود و سطح به یک سطح فوق فعال تبدیل می‌شود. به وجود آمدن گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح باعث افزایش تمایل سطح به واکنش با مولکول‌های قطره آب بر روی سطح می‌شود و هنگامی که قطره آب به سطح می‌رسد، بلافاصله بر روی سطح پهن شده و به صورت یک لایه در می‌آید. در حقیقت برخورد پلاسما با سطح باعث افزایش انرژی سطحی می‌شود. افزایش انرژی سطحی با آبدوستی رابطه مستقیم دارد و هرچه این انرژی زیاده‌تر شود آبدوستی نیز افزایش می‌یابد. که این افزایش آبدوستی با کاهش زاویه تماس قطره آب همراه است.

نتیجه‌گیری

قرار گرفتن سرامیک در محیط پلاسما باعث تغییر در ساختار سطح سرامیک و تبدیل آن از یک سطح آبدوست به یک سطح ابرآبدوست می‌شود. کاهش زاویه تماس قطره آب بر روی نمودار شکل ۶ این تغییر آبدوستی به ابرآبدوستی را نشان می‌دهد. این تغییر ناشی از فعال شدن سطح و تشکیل گروه‌های هیدروکسیل (OH) روی سطح برای هر دو سطح سرامیک خام و سرامیک لایه‌نشانی شده توسط نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد.

مراجع

- [1]: M. Forte, J. Jolibois, *Optimization of a dielectric barrier discharge actuator by stationary and non-stationary Measurements of the induced _ow velocity: application to air_ow contro Experiments in Fluids*, 43(6):917-928, Aug. 2007
- [2]: Krasowska, M., J. Zawala, and K. Malysa., *Air at hydrophobic surfaces and kinetics of three phase contact formation*. Advances in Colloid and Interface Science. 2009 147-48, 155-169
- [3]: Siddiquey I.A., Furusawa T., Sato M., and Honda K., *Control of the Photocatalytic Activity of TiO_2 Nanoparticles by Silica Coating Polydiethoxysiloxane*, Dye. Pigm., **76**, 754- 775, 2008
- [4]: TiO_2 photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects: K.hashimoto, A.fujishima, H.Irie :Japanese journal of applied physics, vol.44, 2005, 8269- 8285