

# تأثیر اثر فتوکاتالیستی و آبدوستی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در حفاظت از آثار تاریخی

محمد حدادی،\* مریم افشار پور،\*\*

عباس عابد اصفهانی\*\*\*

\*دانشجوی کارشناسی ارشد مرمت اشیا فرهنگی و تاریخی، دانشکده مرمت

دانشگاه هنر اصفهان (mohammad\_hadadi2004@yahoo.com)

\*\*عضو هیئت علمی دانشگاه تهران

\*\*\*هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد خوراسگان

## چکیده

حفاظت و نگهداری از آثار تاریخی از اهمیت بالایی برخوردار می باشد. این آثار نسبت به عوامل شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی محیط، از حساسیت بالایی برخوردار هستند و ایجاد شرایطی محیطی مناسب جهت حفاظت و نگهداری از این آثار ضروری می باشد. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به سبب ایجاد خواص فتوکاتالیستی، خاصیت «خود تمیز شوندگی» برای سطوح، فیلتر کردن اشعه ی UV، خواص ضد قارچی، تجزیه ی آلاینده های هوا و... می توانند نقش مهمی در حفاظت و نگهداری آثار تاریخی داشته باشند. در حال حاضر بررسی ها بر روی تأثیر این ماده بر روی نگهداری و حفاظت از آثار تاریخی ادامه دارد و دستیابی به نتایج قطعی نیازمند بررسی های بیشتر و دستیابی به نتایج این تحقیقات می باشد.

کلید واژگان: حفاظت و نگهداری، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، خواص فتوکاتالیستی، آبدوستی

## ۱- مقدمه

فناوری نانو از جمله دانش های نوینی است که امروزه استفاده از آن در حفاظت و مرمت آثار تاریخی رو به افزایش است و نتایج قابل توجهی را در این زمینه بر جای گذاشته است. یکی از نانو ذراتی که می تواند در زمینه ی حفاظت و نگهداری آثار تاریخی مؤثر واقع گردد، نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم می باشد. «تا به حال استفاده های بسیاری از این نانو ذرات شده است و از آن در تولید انواع رنگ، لوازم آرایشی و بهداشتی، ساخت سرامیک، ساخت فتوکاتالیستها، تصفیه ی آب و فاضلاب، فیلتراسیون گازها، رنگ زدایی، از بین بردن سلولهای سرطانی، ساخت دیوارها و شیشه های خود تمیز شونده، شیشه های ضد مه، پوششهای مقاوم در برابر اشعه ی ماوراء بنفش»، ([www.sabainfo.ir](http://www.sabainfo.ir)، تاریخ دسترسی: ۱۳۸۸/۶/۱) «عایقهای دی الکتریک در قطعات نیم رسانا، پوششهای سخت در دندانپزشکی، لایه های فتولومینسانس، فتوکاتالیست در سلولهای خورشیدی و کاربردهای محافظ در برابر باکتریها و آلودگیهای روی سطوح مختلف، صنعت رنگ و استرلیزه کردن» (کریمی پور، ۱۳۸۶، ۵) «حذف تولون از هوا، تجزیه ی فتوکاتالیستی فنل» ([www.umsha.ofis.ir](http://www.umsha.ofis.ir)، تاریخ دسترسی: ۱۳۸۸/۶/۱۱) استفاده شده است.

«دی اکسید تیتانیوم با وزن مولکولی ۹۷۹ gr/mol یکی از رنگدانه های مهم در پوشش دهی کاغذ می باشد. رنگدانه ی دی اکسید تیتانیوم پودر سفید رنگی است که از نظر شیمیایی غیر فعال است و در تماس با سایر مواد معمولی که در سیستمهای پوششدهی به کار می روند غیر قابل واکنش می باشد. این ماده از نظر سفیدی در حد بالایی بوده و باعث ایجاد شاخص شکست نور بالایی در پوشش دهنده ها می شود.» (وفازاده، ۱۳۸۴، ۶۹)

## ۲- معرفی ماده ی دی اکسید تیتانیوم

«در حالی که در گذشته تولید و مصرف اسید سولفوریک یکی از نشانه های رشد اقتصادی قلمداد می شد، در حال حاضر این نقش برای تیتانیا (TiO<sub>2</sub>) در نظر گرفته می شود. تیتانیا به دلیل ضریب شکست بالایی که دارد هم اکنون به عنوان رنگدانه ی سفید استاندارد جای همه ی مواد مشابه را گرفته است. رنگدانه ی تیتانیا حدود ۶۰ درصد تولید رنگدانه های معمولی را تشکیل می دهد. در سال ۲۰۰۲ حدود ۴/۶ میلیون تن از این ماده تولید شده است و تولید این ماده سالانه به طور متوسط ۲ تا ۵ درصد در جهان افزایش داشته که همین مقدار در آینده نیز پیش بینی می شود. همچنین این ماده می تواند نور فرابنفش (UV) را جذب کند که از این خاصیت استفاده شده به عنوان جاذب نور فرابنفش در کرم های ضد آفتاب به کار می رود. از خواصی که آن را در زندگی بسیار کارا و مفید می سازد، خواص فتوکاتالیستی آن است. از این خاصیت برای تصفیه ی آب و فاضلابها، حذف آلودگی هوا در ساختمانها، تسریع واکنش های فتوشیمیایی مانند تولید هیدروژن و... استفاده می شود. همچنین خاصیت دیگری که این ماده از خود نشان می دهد خاصیت فوق آبدوستی آن است. این خاصیت که با خاصیت فتوکاتالیستی رابطه ی تنگاتنگی دارد باعث پدیده ی خود تمیز کنندگی

(Self Cleaning) در این ماده می‌شود. به همین دلیل لایه‌ای نازک از این ماده را روی سطح شیشه، کاشی و بعضی ظروف می‌نشانند تا مانع از کثیف شدن آن شوند.» (خواجه امینیان، ۲۰۱۳۸۶)

## ۱-۲- خواص فیزیکی تیتانیا

### ۱-۱-۲- ساختار کریستالی

«تیتانیا در سه ساختار کریستالی متفاوت وجود دارد. این سه ساختار که دارای خواص گوناگونی هستند عبارتند از روتایل، آناتاز و بروکایت. شکل ۱ سلول واحد هر یک از این ساختارها را نشان می‌دهد. ساختار روتایل پایدارترین ساختار کریستالی تیتانیا است. دو ساختار آناتاز و بروکایت به ترتیب در دماهای بالاتر از ۷۵۰°C و ۹۵۰°C به ساختار روتایل تبدیل می‌شود. تغییر ساختار آناتاز به روتال حدود ۱۲ KJ/Mol انرژی آزاد می‌کند. ساختار روتایل تا دمای نزدیک نقطه ذوب تیتانیا که حدود ۱۸۴۰°C می‌باشد پایدار است. اتم تیتانیوم در هر سه ساختار ماده‌ی تیتانیا در یک هشت و جبهی باشش اتم اکسیژن دیگر در تماس است. اهمیت ساختارهای آناتاز و روتایل از نظر تکنیکی و کاربردی بیشتر از ساختار بروکایت است، در حالی که خواص فیزیکی آنها با هم متفاوت است.» (Winkler, 2003, 13, 12)



شکل ۱: سلول واحد ساختارهای مختلف ماده‌ی تیتانیا که در آن کره‌های سیاه اتم تیتانیوم و کره‌های سفید اتم اکسیژن می‌باشد. الف، ساختار هگزگونال مربوط به فاز کریستالی روتایل، (ب) ساختار مکعبی مربوط به فاز کریستالی آناتاز، (ج) مربوط به فاز کریستالی بروکایت (Winkler, ۲۰۰۳, ۱۳)

### جدول ۱: مشخصات ساختاری فازهای مختلف کریستالی ماده‌ی $TiO_2$ (Winkler, ۲۰۰۳, ۱۵)

بروکایت	آناتاز	روتایل	فازهای کریستالی ماده $TiO_2$
ارتورومبیک	تتراگونال	تتراگونال	ساختار کریستالی
۰/۹۱۸۴	۰/۳۷۸۵	۰/۴۵۹۴	a(nm)
۰/۵۴۴۷	۰/۳۷۸۵	۰/۴۵۹۴	b(nm)
۰/۵۲۴۵	۰/۹۵۱۴	۰/۲۹۸۵	c(nm)
۲۵۷/۳۸	۱۳۶/۲۵	۶۲/۰۷	حجم سلول واحد ( $nm^3$ )
۱۹/۳۷۷	۲۰/۱۵۶	۱۸/۶۹۳	حجم مولی ( $mol/cm^3$ )
۵/۵-۶	۵/۵-۶	۶/۵-۷	ضریب سختی
۳/۹-۴/۱	۳/۸-۳/۹	۴/۲-۴/۳	چگالی ( $g/cm^3$ )

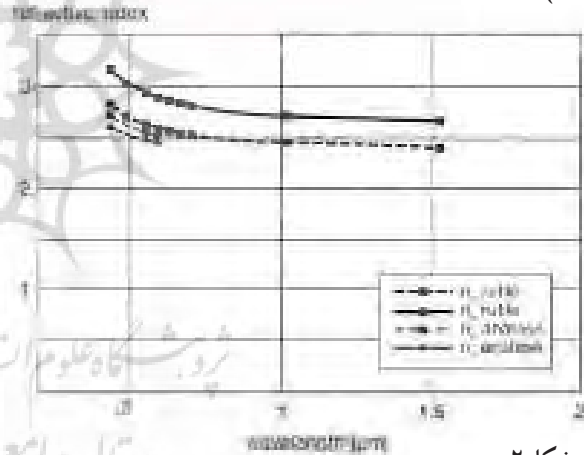
## ۲-۱-۲- سختی

در مقایسه با ساختار روتایل که از ضریب سختی ۶/۵ تا ۷ برخوردار است، ساختار آناتاز ضریب سختی کمتری حدود ۵/۵ تا ۶ دارد. به همین دلیل در مواردی که پایین بودن سختی منجر به فواید تکنیکی شود، مانند صنعت نساجی، پلاستیک و کاغذ از ساختار آناتاز استفاده‌ی بیشتری می‌شود.

## ۲-۱-۳- ضریب شکست نوری

بالا بودن ضریب شکست نوری ماده‌ی تیتانیا به همراه عدم جذب نور در محدوده‌ی مرئی از عواملی است که باعث کاربرد آن به عنوان رنگدانه‌ی سفید می‌شود. مطابق شکل ۲، ضریب شکست نوری هر دو ساختار روتایل و آناتاز با کاهش طول موج و نزدیک شدن به طول موج جذب افزایش می‌یابد. این پدیده که از اثر پاشندگی نوری ناشی می‌شود، برای یک ماده‌ی دی‌الکتریک مانند تیتانیا عادی است. متوسط ضریب شکست برای ساختار روتایل ۲/۷ و برای ساختار آناتاز ۲/۵۵ می‌باشد.

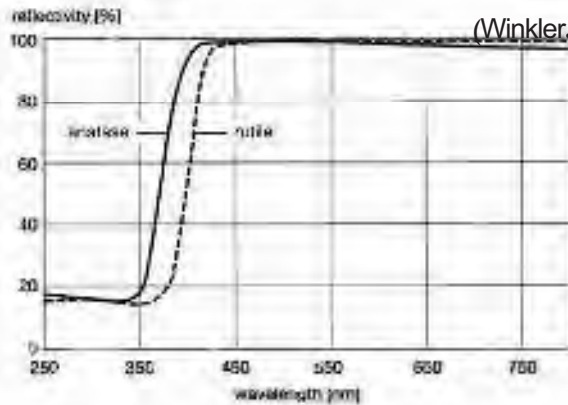
شکل ۲ نمودار ضریب شکست ساختارهای روتایل و آناتاز بر حسب طول موج نور را نشان می‌دهد. با افزایش طول موج نور ضریب شکست در راستاهای مختلف کریستالی کاهش می‌یابد. (Winkler, 2003, 16)



شکل ۲

## ۲-۱-۴- طیف جذب نوری

«طیف عبوری و بازتاب ساختارهای آناتاز و روتایل تفاوت اندکی با هم نشان می‌دهد. طیف بازتاب نوری ماده‌ی تیتانیا در شکل ۳ نشان داده شده است. در این شکل برای ساختار آناتاز تیتانیا در طول موج ۳۷۷ nm و برای ساختار روتایل آن در طول موج ۳۹۷ nm کاهش چشمگیری مشاهده می‌شود. این کاهش بازتاب مربوط به جذب ماده‌ی تیتانیا است. با استفاده از رابطه‌ی پلانک مقدار شکاف انرژی (Band gap energy)  $(E_g)$  برای این دو ساختار به ترتیب ۳/۲۸۹ eV و ۳/۱۲۷ eV به دست می‌آید. شکاف انرژی که از برون-یابی منحنی و تقاطع با محور به دست می‌آید به ترتیب ۳/۱۵ و ۳/۰۳ الکترون ولت است. کوچکتر بودن طول موج جذب فرابنفش در ساختار آناتاز نسبت به روتایل موجب می‌شود ساختار آناتاز کاربرد بیشتری در صنعت داشته باشد...» (Winkler, 2003, 17)



شکل ۳: طیف بازتاب نوری ساختارهای روتایل و آناتاز تیتانیا طول موج جذب نوری این ساختارها را به ترتیب ۳۹۷ nm و ۳۷۷ nm نشان می‌دهد. (Winkler, 2003, 17)

## ۲-۲- خواص شیمیایی تیتانیا

«فلز تیتانیوم شبیه به آلومینیوم و نسبتاً واکنش پذیر است. این فلز میل به تشکیل اکسید پایدار دارد و در اتمسفر به دلیل لایه‌ی اکسیدی محافظ پایدار است. حالت اکسیدی مرجح آن  $Ti^{4+}$  است که دی‌اکسید تیتانیوم بسیار پایدار بوده به سختی واکنش پذیر است. مقدار کمی کمبود اکسیژن ممکن است در سطح تیتانیا به وجود آید که به دلیل تشکیل  $Ti^{3+}$  رنگ خاکستری یا آبی تیره ایجاد می‌کند. این پدیده روی سطح برگشت پذیر بوده با اکسیژن محیط دوباره واکنش می‌دهد. تیتانیا در حضور عوامل کاهنده مانند کلرید قلع تحت تابش فرابنفش و بدون حضور اکسیژن، رنگ خاکستری-آبی تولید می‌کند که از آن به عنوان نشانگر میزان واکنش پذیری تیتانیا می‌توان استفاده کرد.»

تیتانیا در واکنش با هیدروپروکسید (Hydro peroxide) حتی در دمای اتاق تولید جامد زرد رنگی با ساختار شبکه‌ای  $TiOOH$  می‌کند. روی سطح ذرات تیتانیا برای ساختارهای روتایل و آناتاز در هر نانومتر مربع به ترتیب تقریباً ۵/۶ و ۸ گروه  $OH$  وجود دارد که قابلیت واکنش با پروکسید را دارا می‌باشد. غیر از واکنش فتواکسیداسیون، پروکسید هیدروژن تنها ماده‌ی است که با تیتانیا واکنش می‌دهد و در ساخت محلولهای حاوی نانوذرات تیتانیا کاربرد دارد.» (خواجه امینیان، ۱۳۸۶، ۷)

## ۳-۱- دیگر خواص

«تیتانیا به طور کلی یک عایق است. ثابت دی‌الکتریک این ماده بزرگ و حدود ۱۰۰ می‌باشد و به همین دلیل به عنوان عایق الکتریکی در خازن‌ها استفاده می‌شود. ظرفیت گرمایی ویژه‌ی این ماده  $0.69 J/gK$  است. هم‌چنین تیتانیا به طور ضعیف پارامغناطیس می‌باشد. این ماده پایداری نسبتاً خوبی دارد اگر چه در  $100^\circ C$  با از دست دادن کمی اکسیژن اندکی خاکستری رنگ به نظر می‌رسد. هم‌چنین تیتانیا در  $400^\circ C$  به دلیل انبساط شبکه‌ی کریستالی کمی زرد رنگ دیده می‌شود که این پدیده برگشت پذیر است.» (Winkler, 2003, 19)

### ۳- خاصیت فتوکاتالیستی $TiO_2$

«فتوکاتالیست ترکیبی از دو کلمه ی فتو به معنی نور و کاتالیست است و به طور کلی به نیمه رساناهایی که با تابش نور خاصیت فتوکاتالیستی پیدا می کنند اشاره دارد. تفاوتی که بین فتوکاتالیست و کاتالیست وجود دارد در این است که در کاتالیست تشکیل یک حد واسط باعث پیشرفت واکنش می گردد در حالی که در فتوکاتالیست در اثر تابش نور زوج الکترون-حفره ایجاد می شود که با شرکت در واکنش باعث تسریع واکنش می گردند.» (Linsebigler, 1995: 739)

«در سال ۱۹۷۲م فوجی شیما (Fujishima) و هوندا (Honda) متوجه شدند که آب در سطح الکتروکاتالیست  $TiO_2$  طی یک فرآیند کاتالیستی به اکسیژن و هیدروژن تبدیل می گردد. این پدیده نقطه ی شروع فعالیت ها در زمینه ی کاتالیست های ناهمگن بود. از آن پس تلاش های زیادی از سوی محققین در جهت فهم اصول بنیادی فرآیندهای کاتالیستی و افزایش بازده آن انجام شد. اغلب مطالعات به تبدیل و ذخیره سازی انرژی مربوط می شدند.» (قاسمی، ۱۳۸۶: ۷)

مواد فتوکاتالیست هم چون  $TiO_2$ ,  $CdS$ ,  $SnO_2$  و... توانایی شروع واکنش های اکسایش-کاهش گوناگون را بر روی سطح خود با جذب انرژی تابش UV دارا می باشند. سوسپانسیون های پودر  $TiO_2$  جهت اکسیداسیون فتوکاتالیستی ترکیبات آلی و معدنی در محلول های آبی به منظور حذف ناخالصی های آب به کار می رفته است. دیده شده است که بسیاری از ترکیبات آلی طی این فرآیند به دی اکسید کربن و آب تجزیه می شوند.

«ترکیبات خطرناک آلی هم چون خوشبوکننده ها (Aromatics)، چربیها (Lipids)، رنگها (Pyes)، حشرکشها (Insecticides)، آفتکشها (Pesticides) و... از آلوده گیهای اصلی هستند که توسط صنایعی هم چون داروسازی، نساجی، کشاورزی، غذایی و... وارد محیط میگردند. بسیاری از این سموم قابل تجزیه به ترکیبات بیضرر (مانند آب و دی اکسید کربن) در طی واکنش های فتوکاتالیستی میباشند.» (Hilmi, 1999: 869)

« $TiO_2$  یکی از رایج ترین هادی های فتوکاتالیست است. تجزیه ی فتوکاتالیستی آب به هیدروژن و اکسیژن، بدون استفاده از یک پتانسیل الکتریکی خارجی، که در سال ۱۹۷۲ گزارش شد، به عنوان مبدأ تحقیقات علمی و تئوری بر روی خاصیت فتوکاتالیستی  $TiO_2$  در نظر گرفته می شود.» (Fujishima, 2000: 1)

استفاده از یک نیروی الکتریکی خارجی به اندازه ی ۰/۲ ولت برای تولید هیدروژن طی این واکنش، در برخی مطالعات گزارش شده است.

$TiO_2 + 2h\nu \rightarrow 2e^- + 2h^+$	1-3 (بر روی الکتروکاتالیست $TiO_2$ )
$H_2O \xrightarrow{2h^+} H_2 + \frac{1}{2}O_2$	2-3 (بر روی الکتروکاتالیست پلاتین)
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	3-3 واکنش کلی به صورت زیر است
$H_2O + 2h\nu \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2$	

### ۳-۱- برانگیختگی الکترونی نیمه هادی $TiO_2$

انرژی باند گپ (Band Gap) نیمه هادی  $TiO_2$  در حدود

۳/ev (برای فاز آناتاز (Anatase)) (فاز دما پایین دی اکسید تیتانیوم، که در دماهای زیر ۷۰۰°C پایدار است) و ۳ev (برای فاز روتایل (Rutile)) (فاز دما بالای  $TiO_2$  که در دمای بالای ۷۰۰°C پایدار است) می باشد.

«اگر امواج الکترومغناطیسی فرابنفش نزدیک به نور مرئی با طول موج کمتر از ۳۹۰nm جذب سطح نیمه هادی شوند، انرژی فعال سازی کافی برای غلبه بر این سد انرژی را خواهند داشت و با جذب کوانتوم ها یک الکترون را جهت انتقال از باند ظرفیت (Valence Band) به باند هدایت (Conduction Band) خالی برانگیخته می کنند و یک نقص الکترونی (حفره) را در باند ظرفیت ایجاد می کنند. اگر این حامل های بار که در باند گپ تولید می شوند، دوباره با یکدیگر ترکیب نشوند (که می تواند در چند ثانیه اتفاق بیفتد)، ممکن است به سطح نیمه هادی منتقل شده و توسط واکنش دهنده جذب گردند و یا در سطح فتوکاتالیست دوباره با هم ترکیب شوند.» (Linsebigler, 1995: 737).

تولید حامل های بار (جفت الکترون-حفره) مرحله ی ابتدایی تجزیه ی ترکیبات آلی و معدنی در سطح نیمه هادی هاست.

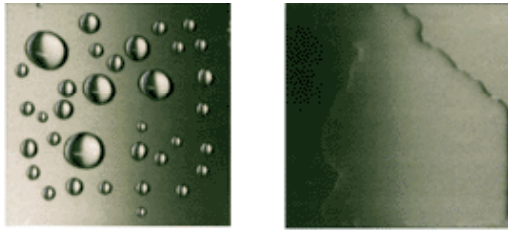
«هفت مرحله فرآیند فتوکاتالیستی عبارتند از:

- ۱- انتقال واکنش دهنده (مثلاً آلودگی) به فرم های گاز یا مایع بر روی سطح کاتالیست
- ۲- جذب واکنش دهنده ها به وسیله ی سطح فتوکاتالیست
- ۳- ایجاد جفت های الکترون-حفره ی تولید شده با انرژی نوری
- ۴- جدا شدن الکترون ها و حفره ها به وسیله ی دام های موجود در سطح  $TiO_2$
- ۵- واکنش القا شده با نور فتوکاتالیست با واکنش دهنده ها
- ۶- واکنش محصولات واکنش
- ۷- حذف محصولات از ناحیه ی فصل مشترک واکنش دهنده- $TiO_2$  (Herrmann, 1999: 117)

### ۴- آبدوستی $TiO_2$

«خاصیت فوق آبدوستی سطح به آب اجازه می دهد تا به طور کامل بر روی سطح پخش شود تا اینکه به طور قطره باقی بماند. در نتیجه شیشه های با پوشش  $TiO_2$ ، ضد مه و خود تمیز کننده می شوند.» (Guan, 2003: 219)

«توانایی کنترل ترشوندگی سطوح مواد در بسیاری جاها مهم است. وانگ (wang) و همکارانش تولید سطح بسیار آبدوست و روغندوست (Amphiphilic) دی اکسید تیتانیوم را گزارش کرده اند. خاصیت بی همتای این سطوح به ترکیب ریز ساختار فازهای آبدوست و روغن دوست که تحت تابش UV حاصل میشوند نسبت داده می شود. آنها یک لایه ی نازک پلی کریستالی  $TiO_2$  از سل آناتاز بر روی زیر لایه ی شیشه، با آنیلینگ در دمای ۷۷۳K به دست آوردند. این لایه قبل از تابش نور UV زاویه ی تماسی در حدود  $72 \pm 1^\circ$  درجه برای آب نشان داده است. پس از تابش قطرات آب بر روی فیلم پخش میشوند و زاویه ی تماسی در حدود  $1 \pm$  صفر درجه تولید می نمایند. چنین تغییری در ترشوندگی هنگامی آشکارتر است که شیشه های با پوشش  $TiO_2$  در معرض بخار آب قرار گیرند، به طوری که قبل از تابش نور UV قطرات



Before UV irradiation (waterdrops)      After UV irradiation (flatly spreading)

شکل ۵- قبل و بعد از تابش نور UV

## ۴-۲- مکانیزم آبدوستی TiO<sub>2</sub>

«دی اکسید تیتانیوم ماده‌ای است که می‌تواند در شرایطی حالت آبدوستی خود را تشدید کند. چنانچه سطح این ماده با نور فرابنفش تحریک شود، در مجاورت آب پیوندهای اکسیژن این ماده شکسته شده و به پیوند هیدروکسیل تبدیل می‌شود. بنابراین هر اتم تیتانیوم روی سطح دارای دو گروه هیدروکسیل بوده و می‌تواند مولکول‌های آب را بپیوند و هیدروژنی جذب نماید. از این رو سطح این ماده خاصیت فوق آبدوستی به خود می‌گیرد. سطح دی اکسید تیتانیوم در این حالت با مولکول‌های آلی که عموماً غیر قطبی هستند پیوند واندروالس ضعیفی برقرار می‌کند و چسبندگی این مواد به سطح کم است. از این رو سطوحی که با این ماده پوشش داده می‌شوند در اثر چسبیدن مولکول‌های آلی کمتر کثیف می‌شوند، یا اینکه بعد از کثیف شدن، تماس با آب می‌تواند این مولکول‌ها را از سطح بلند کرده و آن را دوباره تمیز نماید.»

جذب ترجیحی مولکول‌های آب در مکان‌های عیوب سطحی ایجاد شده ی نوری TiO<sub>2</sub>، منجر به آبدوستی سطح فیلم‌های TiO<sub>2</sub> می‌گردد. فرآیندهای تشکیل این عیوب سطحی توسط واکنشهای زیر بیان می‌شود:

$TiO_2 + 2h\nu \rightarrow 2h^+ + 2e^-$	1-4
$O^{2-} + 2e^- \rightarrow (1/2)O_2 + (\text{Oxygen Vacancy})$	۲-۴
$Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+} + (\text{Surface Trapped Electron})$	3-4

در این فرآیند، الکترون و حفرات به آرامی تولید میشوند که الکترون‌ها، کاتیون‌های Ti<sup>4+</sup> را به Ti<sup>3+</sup> احیا می‌کنند و الکترون‌های به دام افتاده ی سطحی را ایجاد می‌کنند. این الکترون‌های به دام افتاده ی سطحی تمایل به واکنش ناگهانی با اکسیژن جذب شده روی سطح TiO<sub>2</sub> دارند و باعث تشکیل یون‌های O<sup>2-</sup> و O<sup>2-</sup> می‌گردد. حفرات نیز، یون‌های O<sup>2-</sup> را اکسید می‌کنند و جای خالی اکسیژن (Oxygen Vacancy) به وجود می‌آید که مولکول‌های آب، درون حفرات اکسیژن قرار می‌گیرند و باعث جذب گسسته ی مولکول‌های آب روی سطح می‌شوند. (Yu, 331، 2002) این فرآیند منجر به افزایش مقدار هیدروکسیل روی سطح خیلی نازک TiO<sub>2</sub> پرتوافکنی شده و افزایش خاصیت فوق آبدوستی آن می‌گردد که این فرآیند به چگالی سطحی گروه‌های اکسیژن

آب بر روی شیشه ایجاد می‌شوند و بعد از تابش اثری از آنها مشاهده نشده و شیشه شفاف است.» (Wang, 1997, 431)

## ۴-۱- فوق آبدوستی (Superhydrophilicity)

«در محیط زندگی ما سطح یک ماده قطرات آب را تا حدود چند درجه دفع می‌کند. درجه ی دفع آب از یک ماده به عنوان زاویه ی تماس قطره ی آب با سطح تعریف می‌شود. بر روی شیشه یا دیگر مواد معدنی، قطره ی آب زاویه ی تماسی در محدوده ی ۲۰ تا ۳۰ درجه دارد. بر روی سطح پلاستیک‌ها این زاویه ی تماس معمولاً بین ۷۰ تا ۹۰ درجه است. در پلاستیک‌های دافع آب نیز، مانند رزین‌های سلیکون و فلوئورورزین‌ها زاویه



شکل ۴- زاویه ی تماس قطره ی آب با سطوح شیشه، رزین و رزین آب گریز

یک لایه ی نازک متشکل از دی اکسید تیتانیوم که با افزودنی‌های متناسب ترکیب شده است، در ابتدا زاویه ی تماسی در حدود چندین ده درجه از خود نشان می‌دهد. هنگامی که این سطح در معرض تابش نور UV قرار بگیرد، زاویه ی تماس آب بر روی آن شروع به کاهش کرده و آب به جای قطره ای شدن، تمایل به پخش شدن بر روی سطح تخت دارد. در نهایت نیز زاویه ی تماس قطره ی آب به صفر درجه می‌رسد. در این حالت سطح به طور کامل غیر آب گریز شده که در اصطلاح به آن فوق آبدوستی می‌گویند.

این سطح قابلیت حفظ زوایای کم آب را برای یک تا دو روز بدون قرار گرفتن تحت تابش اشعه ی فرابنفش دارد. سپس زاویه ی تماس به آهستگی افزایش یافته و سطح دوباره آبگریز (Hydrophobic) می‌گردد. در این نقطه، به سادگی با تحت تابش نور UV قرار دادن سطح، می‌توان خاصیت فوق آبدوستی را به آن برگرداند. به طور خلاصه این نوع فتوکاتالیست، تنها ماده ای است که خاصیت پایدار ولی با مدت زمان محدود فوق آبدوستی را به طور عملی از خود نشان می‌دهد. قبل از اینکه سطح تحت تابش نور UV قرار بگیرد زاویه ی تماس آب بر روی آن بیشتر از ۴۰ درجه است و آب بر روی سطح تشکیل قطره می‌دهد. پس از تابش نور UV به سطح زاویه ی تماس آب تقریباً به صفر درجه رسیده و آب به شکل یک لایه ی نازک بسیار یکنواخت در می‌آید که از لحاظ نوری به مانند یک ورقه ی شیشه‌ای عمل می‌کند.» (جوادی، ۱۳۸۶، ۱۸-۲۰) (شکل ۵)

پلزن بستگی دارد و باعث ایجاد لایه ای غیر یکنواخت از حفره های آبدوست روی سطح پر توافقنی شده میگردد.

«فوق آبدوستی نیز با استفاده از عملکرد فتوکاتالیست ایجاد میگردد و این خاصیت فوق آبدوستی ایجاد شده ی نوری، همراه با فعالیت فتوکاتالیستی نیمههادی توسط بخش UV خورشید تا زمانی حفظ می شود که تمام آلودگیهای روی سطح، تجزیه ی نوری شوند و یا از طریق آب باران شسته شوند.» (Mills، 2003، 185)

از آنجایی که فتوکاتالیست  $TiO_2$ ، مولکول های آبگریز را تجزیه و متلاشی می کند و آنها از ابتدا روی سطح مواد وجود دارند، فیلم خیلی نازکی از آب جذب فیزیکی شده روی سطح تشکیل می شود که این فیلم نازک آب، منشأ فوق آبدوستی می باشد.

«اندازه گیری زاویه ی تماس قطره ی آب در زمان های مختلف از تابش نور UV، نشان می دهد که زاویه ی تماس با افزایش زمان تابش نور UV، کاهش می یابد و بعد از مدتی به یک سطح کاملاً آبدوست تبدیل می گردد که در این حالت زاویه ی تماس قطره ی آب ۵ درجه و کمتر است. اما این وضعیت برای مدت کوتاهی باقی می ماند و سپس در تاریکی، زاویه ی تماس به مقدار قبل از تابش، افزایش می یابد که به دلیل اکسیداسیون مجدد  $Ti^{3+}$  و جایگزینی هیدروکسیل های سطحی با آنیون های اکسیژن و از بین رفتن عیوب اکسیژن می باشد.» (Yu، 2002، 332)

«اثرات مشابهی با آبدوستی در مورد روغن نیز در سطوح  $TiO_2$  بعد از تابش UV مشاهده شده، یعنی این سطوح، فوق چربی دوست نیز میباشند و آب و روغن دوست هستند.» (Wang، 1997، 431)

یعنی آلودگیهای بر پایه ی روغن یا بر پایه ی آب، محکم به این سطوح می چسبند و به راحتی در آب شسته میشوند. به علاوه اثرات خود شستشویی و اثرات ضد غبار و ضد مه برای پنجره ها و شیشهها به عنوان عملکرد های خاص فوق آبدوستی قابل توجه هستند.

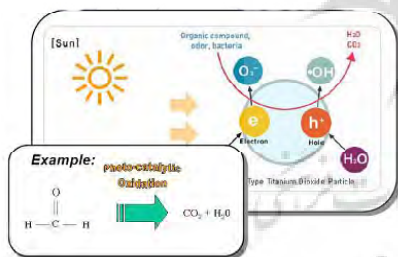
## ۵- ارتباط بین فتوکاتالیستی و آبدوستی

### $TiO_2$

«ساز و کار انجام شدن این دو فرآیند با هم متفاوت است. اگر چه در قسمت هایی از ساز و کار واکنش ها، این دو خاصیت با یکدیگر مشابه هستند، ولی خاصیت فتوکاتالیستی و آبدوستی  $TiO_2$ ، با یکدیگر متفاوت هستند. در واقع بعد از تولید شدن الکترون و حفره (قسمت مشابه دو خاصیت) در اثر تابش نور، دو واکنش متفاوت از هم ممکن است اتفاق بیفتد. واکنشی که در آن الکترون - حفره های تولید شده با آب و اکسیژن هوا واکنش می دهند و تولید رادیکال هیدروکسیل و رادیکال آنیون سوپراکسید می کنند، منجر به خاصیت فتوکاتالیستی  $TiO_2$  شده و واکنشی را که در آن الکترون - حفره های تولید شده با کاتیون های  $Ti^{4+}$  واکنش داده و در نهایت تولید فضای خالی اکسیژن می کنند، منجر به خاصیت آبدوستی  $TiO_2$  می شود. انجام این دو واکنش

هیچ منافاتی با هم نداشته و هر دو هم زمان نیز روی یک سطح می توانند اتفاق بیافتند. یعنی در روی یک سطح، هم خاصیت فتوکاتالیستی و هم خاصیت آبدوستی به طور هم زمان می تواند وجود داشته باشد. بسته به اینکه واکنش فتوکاتالیستی بیشتر انجام شود (بازده بیشتری داشته باشد) یا واکنش مربوط به آبدوستی، یک سطح می تواند خاصیت فتوکاتالیستی بیشتر و آبدوستی کمتر یا بالعکس داشته باشد. تأثیر متقابل فتوکاتالیستی و آبدوستی می تواند اینگونه توضیح داده شود: به خاطر گروه های بیشتر هیدروکسیل که به واسطه ی آبدوستی می توانند بر روی سطح جذب شوند، فعالیت فتوکاتالیستی افزایش می یابد و بنابراین آبدوستی می تواند فتوکاتالیستی را افزایش دهد. از طرف دیگر، سطح فیلم توانایی جذب ترکیبات آلوده را دارد که در نتیجه سطوح آبدوست را به سطوح آبگریز تبدیل می نماید. خاصیت فتوکاتالیستی، ترکیبات آلی موجود بر روی سطح را تجزیه کرده و منجر به بازگرداندن آبدوستی می شود و از این نظر، فتوکاتالیستی آبدوستی را بهبود بخشیده و این خاصیت را برای مدت طولانی باقی نگه می دارد. یک سطح که تنها آبدوست است نمی تواند برای همیشه اثر خود تمیزکنندگی را باقی نگه دارد. فتوکاتالیستی به دو طریق زیر نقش مهمی در بقای خود تمیزکنندگی بازی می کند:

- ۱- تجزیه ی ترکیبات آلوده به  $H_2O$  و  $CO_2$  و ترکیبات آلی برای به دست آوردن اثر خود تمیزکنندگی به طور مستقیم
- ۲- تجزیه ی ترکیبات آلوده برای بازگرداندن خاصیت آبدوستی و به دست آوردن اثر خود تمیزکنندگی به طور غیر مستقیم» (جوادی، ۱۳۸۶، ۲۶)



شکل ۶- نمایش اثر فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم

(منبع: [www.andishehgostar.com](http://www.andishehgostar.com))

تاریخ دسترسی: ۱۳۸۸/۵/۸

## کاربردهای $TiO_2$

«خاصیت باکتری کشی این اکسید تحت تابش UV، امکان استفاده از  $TiO_2$  به عنوان سطوح خود ضد عفونی کننده در بیمارستان ها و مراکز بهداشتی را برای ما فراهم می کند. خاصیت روغن دوستی سطوح تحت تابش UV (دی اکسید تیتانیوم)، که وابسته به خاصیت فتوکاتالیستی آن است، سطوح پوشش داده شده با  $TiO_2$  را قادر می سازد تا به عنوان ماده ی خود تمیز شونده و ضد مه عمل کند. کاربردهای پزشکی  $TiO_2$  مانند پوشش های ضد باکتری لوازم جراحی و عوامل ضد سرطان جهت کشتن سلول های سرطانی در دهه ی گذشته مورد مطالعه قرار گرفته اند. جدول ۲ کاربردهای

جدول ۲- کاربردهای منتخب $TiO_2$ فتوکاتالیست		
کاربرد	طبقه بندی	خاصیت
کاشی های بیرونی، اجزای تشکیل دهنده ی حمام و آشپزخانه، مبلمان داخلی، سطوح پلاستیکی، سنگ ساختمان، کاغذ دیواری و ... پوشش های کاغذی لامپ های منزل، پوشش لامپ فلوئورسنت و پوشش شیشه ای لامپ های تونل ها و بزرگراه ها	مواد و مصالح به کار رفته در ساختمانهای اداری و مسکونی	خود تمیز کنندگی
دیواره ی تونل، دیوار عایق صوت، علائم راهنمایی و رانندگی	لامپ های بیرونی و درونی و سیستم های وابسته به آن	
لباس های بیمارستانی و اسپری پوشش اتومبیل	مصالح جاده ها	
تمیز کننده ی هوای اتاق، تهویه ی مطبوع مجهز به سیستم فتوکاتالیستی، تهویه ی هوای داخل کارخانه جات بزرگراه ها، جاده ها، پیاده روها و تونل ها	غیره	
آب رودخانه ها، آب چاه، دریاچه، تانکهای نگهداری آب	تمیز کننده های هوای داخل	تمیز کردن هوا
آکواریوم ماهی، فاضلاب های صنعتی	تمیز کننده های هوای بیرون	
دستگاه های شبیه آندوسکوپی	آب نوشیدنی	تصفیه و خالص سازی آب
	غیره	
کاشی دیوار و کف اتاق عمل، لباس افراد بیمارستان	درمان سرطان	فعالیت ضد سرطانی
اتاق انتظار عمومی، حمام ها، اتاق پرورش موش آزمایشگاهی	بیمارستان	
	غیره	خود ضد عفونی کنندگی

### نتیجه گیری

همان طور که ذکر شد حفاظت و نگهداری اصولی از آثار تاریخی از اهمیت بالایی برخوردار می باشد و می بایست شرایط مناسب و لازم را بدین منظور فراهم کرد. آثار تاریخی در مقابل عوامل مختلفی مانند نور، آلودگی های جوی، میکروارگانیسم ها و ... آسیب پذیر می باشند. میزان آسیب پذیری این آثار به عوامل متعددی از جمله جنس این آثار،

مکان نگهداری، شرایط محیطی، میزان آلاینده های محیطی و بیولوژیک و ... بستگی دارد. دی اکسید تیتانیوم با توجه به خواصی مانند خواص فتوکاتالیستی، آبدوستی، فیلتر کردن اشعه UV، ضد قارچی و ... می تواند در امر حفاظت و نگهداری چند جانبه آثار تاریخی موثر باشد. این خواص می تواند این آثار را در مقابل عوامل مخرب نامبرده حفظ کند. در حال حاضر تحقیقات بر روی کاربرد این ماده در حفاظت و

of TiO<sub>2</sub> deposited on glass plates for removal of metals from aqueous wastes”, *Chemosphere*, V 38, NO 4, PP 865-876

13. Herrmann. J.M, (1999), “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”, *Catalysis Today*, V53, PP 115-129

14. Javier Marugan And ..., (2009), “Synthesis, characterization and activity of photocatalytic sol-gel TiO<sub>2</sub> powders and electrodes”, *Applied Catalysis B: Environmental*, V 89, PP273-283

15. King lun. Yeng, (2009), «reactivity and antimicrobial properties of nanostructured titanium dioxide», *Catalysis today*, v 141, pp 218-224

16. Linsebigler. A, Lu. G, (1995), *Chem.Rev*, V 95, PP 735

17. Mills. Andrew, Hunte. Stephen Le, (1997), “An overview of semiconductor photocatalysis”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V 108, PP 35-1

18. Mills. Andrew, & ..., (2003), “Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V 160, PP 185-194

19. Peruchon. L & ..., (2008), “Characterization of self-cleaning glasses using Langmuir-Blodgett technique to control thickness of stearic acid multilayers Importance of spectral emission to define standard test”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V197, pp 170-176

20. Winkler. Joehen, (2003), “Titanium Dioxide”, *Vincentz Network*, Hannover, Germany

21. Xiujian Zhao..(2008)“Development of multifunctional photoactive self-cleaning glasses” *Journal of Non-Crystalline Solids*, v 354, pp 1424-1430

22. Yu. J.C & ..., (2002), “Light-induced superhydrophilicity and photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V148, PP 331-339

23. [www.andishehgozar.com](http://www.andishehgozar.com)- تاریخ دسترسی: ۱۳۸۸/۵/۸

24. [www.sabainfo.ir](http://www.sabainfo.ir)- ۱۳۸۸/۶/۱ تاریخ دسترسی:

25. [www.umsha.ofis.ir](http://www.umsha.ofis.ir)- ۱۳۸۸/۶/۱۱ تاریخ دسترسی:

نگهداری آثار تاریخی هم به طور مستقیم در ساختار این آثار و هم به طور غیر مستقیم به عنوان عاملی موثر در حفظ و نگهداری آن‌ها ادامه دارد و رسیدن به نتایج قطعی در مورد اثر بخشی این ماده نیازمند کامل شدن این تحقیقات و دستیابی به نتایج این تحقیقات می باشد.

## منابع

۱. پور عطا، رحمت ا... (۱۳۸۵)، «تهیه ی نانوذرات TiO<sub>2</sub> و مطالعه ی خواص فتوکاتالیزی آن در حذف علف کش بنتازون از آب های آلوده طی فرآیند «UV-TiO<sub>2</sub>»، پایان نامه ی دوره ی کارشناسی ارشد، دانشکده ی شیمی، دانشگاه تبریز

۲. خواجه امینیان، محسن، (۱۳۸۶)، «ساخت و تثبیت نانو ذرات TiO<sub>2</sub> روی بسترهای رشته ای به منظور خواص فتوکاتالیزی»، پایان نامه ی دوره دکترا، دانشکده ی فیزیک دانشگاه صنعتی شریف

۳. جوادی، حمید، (۱۳۸۶)، «بررسی پارامترهای مؤثر در ایجاد نانو لایه ی TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> بر روی شیشه جهت تمیز کنندگی»، پایان نامه ی دوره ی کارشناسی ارشد نانو مواد، دانشکده ی فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس

۴. حبیب نژاد، مهدی، و ... (۱۳۸۶)، «نانو مواد و مواد نانو ساختار: خواص، روش های تولید و کاربردها»، فراندیش، تهران

۵. سیم جی، عبدالرضا، (۱۳۸۷)، «آشنایی با نانوذرات، خواص، روش های تولید و کاربرد»، مؤسسه ی انتشارات علمی، تهران

۶. قاسمی، شهناز، (۱۳۸۶)، «بررسی سینتیک و مکانیسم تخریب رنگ های آزو در حضور فتوکاتالیست های بر پایه ی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم»، پایان نامه ی دوره ی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده ی شیمی دانشگاه صنعتی شریف

۷. کریمی پور، مسعود، (۱۳۸۶)، «سنتر لایه نشانی و مطالعه ی خواص ساختاری و اپتیکی نانوذرات لایه های نازک تیتانیوم اکساید (TiO<sub>2</sub>) به روش اسپری پیرولیز و سل ژل»، پایان نامه ی دوره ی کارشناسی ارشد، دانشگاه فردوسی مشهد

۸. وفازاده، ملوس، (۱۳۸۴)، «بررسی اثر کاربرد رنگدانه های نانو در بهبود خواص سطحی کاغذ»، پایان نامه ی دوره ی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده ی فنی دانشگاه تهران

9. Chabas. A & ..., (2008), “Behaviour of self-cleaning glass in urban atmosphere”, *Building and Environment*, v 43, pp 2124-2131

10. Fujishima. A & ..., (2000), “Titanium dioxide photocatalysis” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, V 1, PP 1-21

11. Guan. K & ..., (2003), “Enhanced effect and mechanism of SiO<sub>2</sub> addition in super-hydrophilic property of TiO<sub>2</sub> films”, *Surface and Coatings Technology*, V 173, PP219-223

12. Hilmi. A, Luong. J.h.t, (1999), “Utilization