

# اثر شکل شناسی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید و نانوپوشش طلا بر عملکرد خود تمیز شونده پارچه سلولوزی

## The Effect of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Morphology and Au Nanocoating on Cellulosic Fabric in the Performance of Self-cleaning

صابره گلابزایی<sup>۱</sup>، رامین خواجوی<sup>۲</sup>، لیلیا ترکیان<sup>۳</sup>

۱- یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یزد، گروه مهندسی نساجی، کد پستی ۸۹۱۶۸۷۱۹۶۷  
تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۱۳۶۵۱-۱۷۷۷۶  
۲- گروه مهندسی پلیمر و نساجی، ۳- مرکز تحقیقات مدل سازی و بهینه سازی در علوم مهندسی

### چکیده

در این پژوهش، اثر پوشش نانوی طلا و شکل شناسی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید (TiO<sub>2</sub>) بر افزایش بهره‌وری خاصیت نور کاتالیزوری و خود تمیز شونده‌گی روی بستری سلولوزی بررسی شده است. پارچه‌های ویسکوز با نانوذرات طلا به روش پاششی (sputtering) در زمان‌های متفاوت (از ۳۰ s تا ۴ min) پوشش دهی شدند. سه شکل شناسی متفاوت از نانوذرات TiO<sub>2</sub> به شکل‌های کروی، دوکی و میله‌ای با روش افشانه‌ای روی بسترهای خام با پوشش طلا اعمال شد. شکل شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی و قدرت خود تمیز شونده‌گی با اندازه گیری شاخص‌های شدت رنگ و اختلاف رنگ (ΔE) بررسی شد. نتایج نشان داد، وجود پوشش طلا به علت تمایل به جذب الکترون‌های نانوذرات TiO<sub>2</sub> برانگیخته، باعث افزایش خاصیت نور کاتالیزوری می‌شود. اما، ضخامت پوشش روی بستر تغییر معناداری بر افزایش بازده خاصیت نور کاتالیزوری نشان نداد. نانوذرات TiO<sub>2</sub> میله‌ای شکل نسبت به کروی و دوکی شکل خاصیت خود تمیز شونده‌گی بیشتری را نشان می‌دهند که می‌تواند مربوط به سطح ویژه بیشتر آن‌ها در مقایسه با دو نوع دیگر باشد.

### مقدمه

زدایش آلودگی را تسهیل و تسریع کنند. تا به امروز از مواد گوناگونی در این زمینه بهره گرفته شده است که در رأس همه آن‌ها نانوذرات تیتانیوم اکسید قرار دارد [۴-۱]. تیتانیوم دی اکسید ماده معدنی است که در دسته نیمه رساناها قرار دارد و هنگامی که در مقیاس نانو باشد، خاصیت نور کاتالیزوری قابل توجهی نشان می‌دهد. این ماده معمولاً در طبیعت به سه شکل بلوری روتایل (فراوانترین شکل)، آناتاز، بروکیت و دو شکل نادر زیر فشار وجود دارد که شکل بلوری آناتاز با داشتن فاصله انرژی (band gap) حدود ۳/۲ eV عملکرد نور کاتالیزوری مناسب‌تری را نشان داده است [۷-۵].

هزینه شست و شو، انتقال میکروب‌های مضر و کاهش طول عمر منسوج در اثر شست و شو باعث شده تا موضوع منسوجات خود تمیز شونده از اهمیت ویژه‌ای برخوردار شود و پژوهش‌های بسیار زیادی در این راستا انجام شده و در حال انجام است. این موضوع باعث شده است تا تکنون فناوری‌های مختلف برای نایل شدن به این هدف ارائه شوند که بی شک یکی از موفق‌ترین آن‌ها (به‌طور مجزا یا تلفیقی با سایر فناوری‌ها) به کارگیری مواد با خاصیت نور کاتالیزوری بوده است. این نوع مواد پس از تحریک نور قادرند، به‌عنوان کاتالیزور واکنش‌های کاهش آلودگی‌های سطح را سرعت بخشیده و بدین روش فرایند تجزیه و

### کلمات کلیدی

خود تمیز شونده‌گی،  
شکل شناسی نانوذرات،  
پارچه سلولوزی،  
نانوپوشش طلا،  
نانوذرات TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub>-001 (صفحات با شاخص میلر (001)) نشاندهنده میانگین اندازه قطر نانوذرات طلای نشاندهنده روی صفحه‌های TiO<sub>2</sub>-001 حدود 5 nm و حالت فلز بودند.

نانوترکیب حاصل یا ترکیب نقره با تیتانیوم دی‌اکسید (Au/TiO<sub>2</sub>-001) فعالیت قابل قبولی در ناحیه مرئی نشان داد. خاصیت نورکاتالیزوری نمونه‌ها با بررسی تجزیه رنگینه رامین B به شکل محلول بررسی شد.

نتایج نشان داد، شکل صفحه‌ای TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>-001) و حتی سایر ترکیبات در مقایسه با نانوصفحه‌های (TiO<sub>2</sub>-001) همراه فلز طلا (Au/TiO<sub>2</sub>-001) نورکاتالیزور با طلا نظیر (Au/P25 (Degussa TiO<sub>2</sub>، Au/anatase TiO<sub>2</sub> و Au/rutile TiO<sub>2</sub> از فعالیت نوری بیشتر برخوردار بودند [۲۳]. در پژوهشی دیگر Li و همکاران ارتقای واکنش نورالکتروشیمیایی را با وجود نانومیله‌های اصلاح شده به Au بررسی کردند. در این پژوهش ساختار ناهمگن Au/TiO<sub>2</sub>/Au سنتز شد که در مقایسه با موارد مشابه خواص نورکاتالیزوری بهتری نشان دادند [۲۴].

با توجه به مرور سوابق پژوهش مشخص شد، در زمینه اثر پوشش پارچه با فلزات پیش از اعمال نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید و اثر شکل‌شناسی نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید روی خواص خودتمیزشوندگی حاصل کمبود پژوهش وجود دارد. بنابراین، در پژوهش حاضر سعی شد تا با روشی نوین (پاششی) لایه‌ای از نانوذرات طلا روی سطح پارچه ایجاد شود و اثر ضخامت لایه و وجود و نبود لایه طلا بر خواص نورکاتالیزوری حاصل بررسی شود. از سوی دیگر، هندسه شکل نانوذرات به‌عنوان متغیر دیگر در نظر گرفته شد و سه نوع نانوذرات کروی، میله‌ای و دوکی شکل بررسی شدند. شکل‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ پوشی و بررسی خاصیت نورکاتالیزوری-خودتمیزشوندگی در لوله آزمایش و روی پارچه با سنجش تخریب آبی متیلن و از راه تعیین شاخص‌های شدت رنگ و اختلاف رنگ (ΔE) انجام و نتایج گزارش شد.

## تجربی

### مواد و دستگاه‌ها

در این پژوهش، از نانوذرات TiO<sub>2</sub> میله‌ای شکل (50 nm)، کروی شکل (25-15 nm) و دوکی شکل (25-15 nm) تهیه شده از شرکت ساوا انرژی شریف و بستر سلولوزی پارچه‌های ویسکوزی سفیدگری شده با بافت تافته و 25 End/cm و 23 Peak/cm استفاده شد.

دستگاه لایه‌نشاندن مدل DSR1، رنگ‌سنج Colour Eye 700، میکروسکوپ الکترونی پوششی (FE-SEM) مدل Mira 3-XMU و طیف نورسنج Gretag Macbeth ColorEye7000A، Aperture به کار گرفته شد.

## روش‌ها

### تهیه نمونه‌های پارچه

آماده‌سازی پارچه: به‌عنوان بستر سلولوزی پارچه‌های ویسکوزی

انرژی بین دو تراز خود را (فاصله انرژی) جذب کند که در اثر آن حامل‌های بار مزدوج الکترون «e» حفره «h<sup>+</sup>» ایجاد می‌شود. برخی از این حامل‌های بار به سرعت بازترکیب می‌شوند و برخی از آن‌ها هم به سطح مهاجرت می‌کنند. در سطح، حفره‌ها باعث اکسایش مولکول‌های آلی جذب شده می‌شوند و از سوی دیگر الکترون‌ها نیز می‌توانند با اکسیژن جو ترکیب شده و رادیکال ابراکسید تولید کنند که می‌تواند به سرعت به مولکول‌های آلی نزدیک خود حمله کند. نتیجه این فعل و انفعالات تبدیل مولکول‌های آلی به کربن دی‌اکسید و آب در دمای محیط خواهد بود. با توجه به شرایط تولید، این نوع نانوذرات را می‌توان با انتخاب مواد و شرایط سنتز به شکل تجمع‌های هندسی مختلف نظیر گویچه‌ای، کره‌ای و شکل نوین میله‌ای (habite) تولید کرد که هر یک ویژگی‌های خاصی دارند [۸،۹].

فاصله انرژی TiO<sub>2</sub> یا تغییر نقش آن به کاتالیزور فقط از نور فرابنفش قابل تأمین است. اما این سهم برای نورخورشید فقط ۳٪ تا ۵٪ از کل آن و برای منابع نوری مصنوعی معمول (به‌عنوان مثال لامپ‌های رشته‌ای و هالوژنی تنگستنی) کمتر از ۱٪ است که قابل توجه نیست [۱۰]. بنابراین، پژوهش‌های برای افزایش خواص نورکاتالیزوری TiO<sub>2</sub> با بهره‌وری از طیف مرئی (یا جابه‌جایی فاصله انرژی حداقل به ابتدای این طیف) انجام شده و راهکارهای ارائه شده‌اند که می‌توان به معرفی یون‌های فلزی [۱۱،۱۲]، غیرفلزی [۱۳،۱۴] و رنگ‌های حساس به نور خورشید [۱۵-۱۷] اشاره کرد.

یون‌های فلزی قابلیت به‌دام انداختن الکترون‌ها را دارند و برای الکترون‌های انتقال یافته به نوار رسانش نانوذرات TiO<sub>2</sub> جاذبه ایجاد می‌کنند. بدین روش بازگشت الکترون به نوار ظرفیت کند شده و باز ترکیب حفره-الکترون (h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup>) ایجاد شده پایدارتر می‌شود. از سویی دیگر، الکترون جذب شده روی ذره فلزی می‌تواند در واکنش‌های احیا شرکت کند و به علت آنکه کاهندگی سطح ذره فلزی سریع‌تر از کاهندگی سطح نیمه‌رساناست، سرعت خود تمیزشوندگی و نورکاتالیزوری را افزایش می‌دهد [۱۸].

Li و همکاران نورکاتالیزورهای Pt/TiO<sub>2</sub> و Ag/TiO<sub>2</sub> را با روش رسوب بخار شیمیایی (CVD) تهیه و فعالیت آن را ارزیابی کردند [۱۹].

بهنژادی و همکاران نانوذرات TiO<sub>2</sub> را با نقره همراه کرده و فعالیت نورکاتالیزوری آن را با احیای رنگ اسیدی قرمز C.I.88 AR88 (رنگ‌های نساجی نانو آزو) بررسی کردند [۲۰]. از دید فعالیت نورکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های Au-TiO<sub>2</sub> با پیش‌فراوری TiO<sub>2</sub> به کمک نور فرابنفش را منصوب‌خان و همکاران بررسی کرده و بدین نتیجه رسیدند که این پیش‌فراوری می‌تواند خواص نورکاتالیزوری را بهبود بخشد [۲۱].

Uddin و همکاران الیاف نساجی پنبه‌ای را با فیلمی از طلا/TiO<sub>2</sub> پوشش دادند و خواص خودتمیزشوندگی را بررسی کردند که نسبت به TiO<sub>2</sub> از خواص بهتری برخوردار بود [۲۲]. اما درباره اثر شکل هندسی نانوذرات TiO<sub>2</sub> روی خواص خودتمیزشوندگی مطالعه‌ای یافت نشد. در این زمینه روی موضوعات غیرنساجی نظیر کاتالیزورها مطالعاتی وجود دارد. به‌عنوان مثال، می‌توان به تولید نانوصفحه‌های نورکاتالیزور پلاسمونی Au/TiO<sub>2</sub> با درصد زیاد صفحه‌های خانواده (001) اشاره کرد. در این پژوهش، Zhu و همکاران توانستند نانوذرات طلا را روی نانوصفحه‌های

**بررسی خواص نور کاتالیزوری**

پودر نانوذرات  $TiO_2$  میله‌ای شکل و محلول نانوذرات  $TiO_2$  دوکی و کروی شکل، به مقدار ۳٪ wt/wt به محلول آبی متیلن با  $0.03 \text{ g/L}$  افزوده شدند و به مدت ۳۰ min فراصوت دهی شدند. سپس، به منظور بررسی خاصیت خودتمیز شونده، مقدار اختلاف رنگ بین نمونه‌ها و پس از تابش نور فرابنفش (UV) به مدت ۲ h طبق استاندارد ASTM D2244 اندازه گیری و در ستون  $\Delta E$  گزارش شد. مؤلفه‌های رنگی نظیر  $L^*$ ،  $a^*$  و  $b^*$  نمونه‌های عمل آوری شده با استفاده از رنگ سنج COLOUR EYE 700 با زاویه دید  $10^\circ$  با منبع نوری D65 در سامانه استاندارد CIELAB رنگ اندازه گیری شد. اختلاف رنگ ( $\Delta E$ ) بین نمونه‌ها پیش و پس از قرار گرفتن در معرض نور طبق معادله (۱) محاسبه شد [۲۱]:

$$\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2} \quad (1)$$

**بررسی شکل شناسی سطحی نمونه‌ها**

ابتدا سطح نمونه‌های پارچه‌ای با نانوذرات طلا به روش لایه‌نشانی پاششی به مدت ۱ min لایه نشانی شد. سپس، یکنواختی ظاهری با میکروسکوپ الکترونی پوششی (FE-SEM) مدل Mira 3-XMU بررسی شد.

**بررسی خاصیت خودتمیز شونده نانوذرات روی پارچه**

برای بررسی خاصیت خودتمیز شونده نانوذرات روی پارچه، نمونه پارچه‌های عمل آوری شده با نانوذرات  $TiO_2$  (میله‌ای و کروی) با

(سفیدگری شده، بافت تافته  $25 \text{ End/cm}$  و  $23 \text{ Peak/cm}$ ) با ابعاد  $10 \text{ cm}^2$  برش داده شدند. سپس، در عملیات شست و شوی قلیایی (شوینده آنیونی  $2 \text{ g/L}$ ، سدیم هیدروکسید  $20 \text{ g/L}$ ، زمان  $10 \text{ min}$ ، دمای جوش و نسبت حجم محلول به کالا ۱:۲۰) قرار گرفتند تا بقایای هرگونه مواد تکمیلی از آن برطرف شود. پس از اتمام عملیات قلیایی، نمونه‌ها دوبار با آب مقطر آبکشی شدند تا pH آن‌ها خنثی شود و به مدت ۷۲ h در دمای محیط قرار داده شدند تا با شرایط محیطی به تعادل برسند [۲۵].

**لایه‌نشانی نانوذرات طلا**

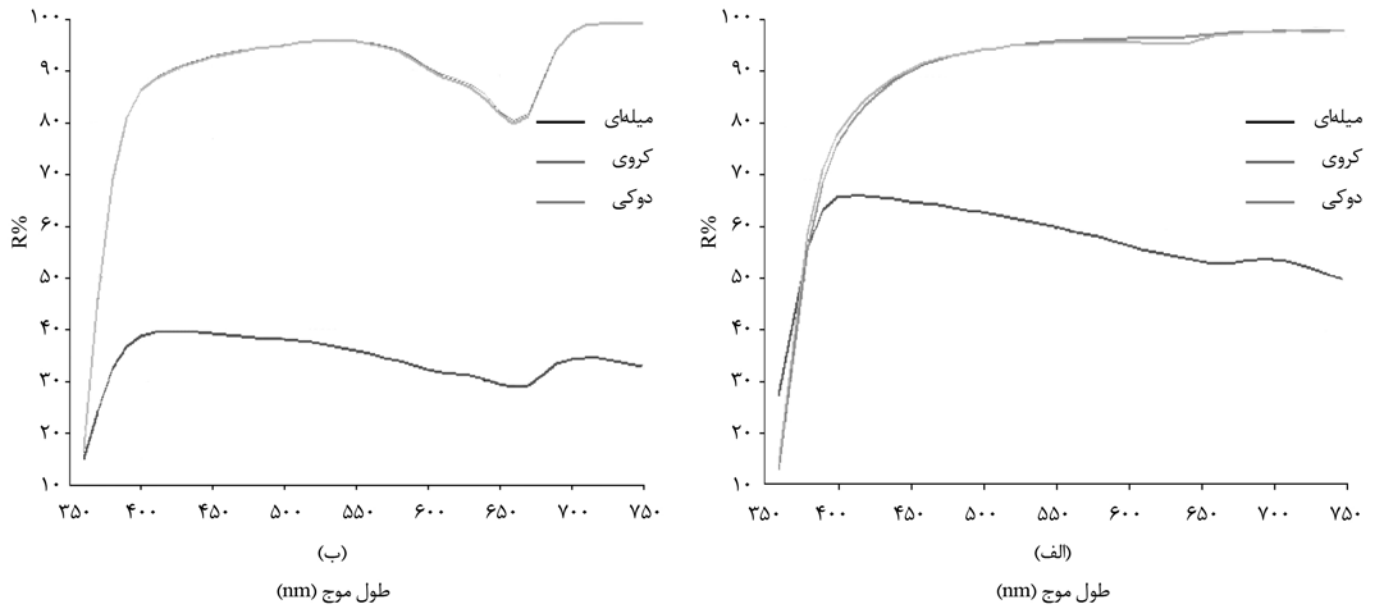
سطح نمونه‌های پارچه‌ای با نانوذرات طلا به روش پاششی لایه‌نشانی شد. نمونه‌ها داخل دستگاه لایه‌نشانی قرار داده شده و در زمان‌های متفاوت ( $1 \text{ min}$ ،  $30 \text{ s}$ ،  $1 \text{ min}$  و  $2/5 \text{ min}$  و  $4 \text{ min}$ ) لایه‌نشانی انجام شد.

**تهیه محلول‌های  $TiO_2$  و قرار گرفتن آن روی پارچه**

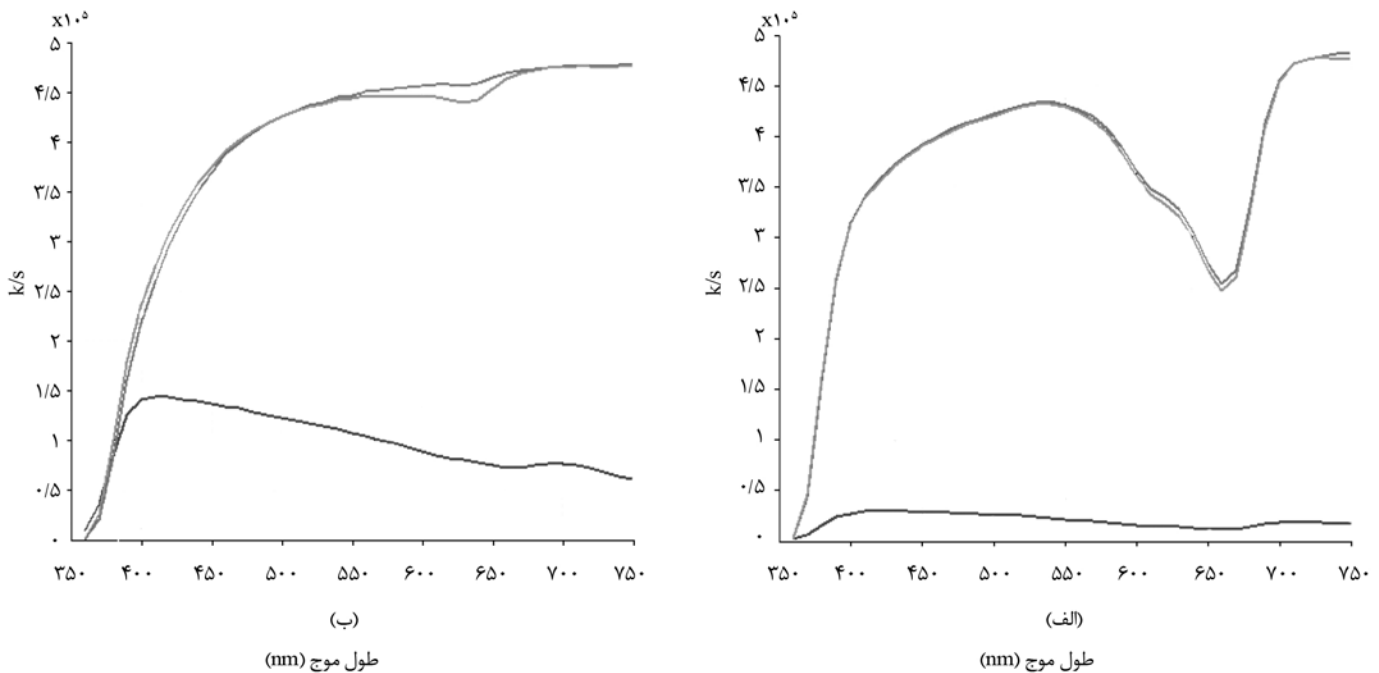
نانوذرات  $TiO_2$  میله‌ای شکل ( $50 \text{ nm}$ )، کروی شکل ( $15-25 \text{ nm}$ ) و دوکی شکل ( $15-25 \text{ nm}$ ) از شرکت ساوا انرژی شریف و به شکل بلوری آناتاز استفاده شدند. محلول‌های  $TiO_2$  با افزودن ۳٪ (wt/wt) از پودر نانوذرات به آب مقطر و ۳۰ min قرار دادن در حمام فراصوت تهیه شدند. محلول‌های  $TiO_2$  روی پارچه سلولوزی در شرایط یکسان افشانه شدند و در گرم‌خانه  $130^\circ \text{C}$  به مدت  $20 \text{ min}$  خشک و پس از آن با آب مقطر شسته شدند [۲۱].

جدول ۱- مقادیر مؤلفه‌های رنگی و اختلاف رنگ CIE محلول آبی متیلن پیش و پس از نوردی عمل آوری شده با نانوذرات  $TiO_2$ .

نانوذرات	منبع نور	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h^\circ$	$\Delta E^*$
دوکی	D65	۹۷/۵۷۱	-۳/۶۷	۰/۸۶۲	۳/۷۷	۱۶۶/۷۷	-
	A	۹۷/۲۱۳	-۳/۸۴	-۰/۰۰۵	۳/۸۴	۱۸۰/۰۷	-
	TL84	۹۷/۴۹	-۳/۵۲	۰/۸۶۶	۳/۶۲	۱۶۶/۱۷	-
	D65	۹۸/۶۱۴	-۰/۹۳	۴/۱۵۳	۴/۲۶	۱۰۲/۵۹	۴/۴۰۷
	A	۹۸/۸۰۱	۰/۳۲۳	۳/۹۴۸	۳/۹۶	۸۵/۳۲۷	۵/۹۵۷
	TL84	۹۸/۷۵۳	-۰/۵	۴/۷۰۲	۴/۷۳	۹۶/۰۸۵	۵/۰۴
کروی	D65	۹۷/۴۷۲	-۳/۸۳	۰/۷۸۱	۳/۹۱	۱۶۸/۴۹	-
	A	۹۷/۰۸۹	-۴/۰۴	-۰/۱۲۹	۴/۰۴	۱۸۱/۸۳	-
	TL84	۹۷/۳۸	-۳/۶۸	۰/۷۶۶	۳/۷۶	۱۶۸/۲۶	-
	D65	۹۸/۴۸۹	-۱/۰۹	۳/۵۹۸	۳/۷۶	۱۰۶/۸	۴/۰۶۴
	A	۹۸/۶۲۱	۰/۰۰۶	۳/۳۵۶	۳/۳۶	۸۹/۹	۵/۵۵۶
	TL84	۹۸/۵۹۴	-۰/۷۳	۴/۰۵۳	۴/۱۲	۱۰۰/۲۳	۴/۵۸۳
میله‌ای	D65	۶۶/۰۶۲	-۳/۵۵	-۴/۷۳۱	۵/۹۱	۲۳۳/۱۲	-
	A	۶۵/۳۰۲	-۴/۹۲	-۵/۸۹۳	۷/۶۸	۲۳۰/۱۶	-
	TL84	۶۵/۶۵۷	-۳/۶	-۵/۵۳۳	۶/۶	۲۳۶/۹۷	-
	D65	۸۱/۹۳۶	-۲/۴۲	-۴/۶۸۳	۵/۲۷	۲۴۲/۷۲	۱۵/۹۱۴



شکل ۱- مقایسه طیف DRS محلول عمل‌آوری شده با شکل‌شناسی‌های متفاوت از نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در ناحیه مرئی: (الف) پیش و (ب) پس از نورتابی.



شکل ۲- مقایسه قدرت رنگی k/s محلول عمل‌آوری شده با شکل‌شناسی‌های متفاوت از نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در ناحیه مرئی: (الف) پیش و (ب) پس از نورتابی.

### نتایج و بحث

#### نتایج آزمون نورکاتالیزوری در لوله آزمایش

مقادیر شاخص‌های رنگی  $(L^*, a^*, b^*)$  و  $\Delta E$  محلول آبی متیلن عمل‌آوری شده با نمونه‌های پارچه نانو  $\text{TiO}_2$  (دوکی، کروی و میله‌ای شکل) در جدول ۱ آمده است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده

ابعاد  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  برش داده شد و به محلول آبی متیلن ( $0.03 \text{ g/L}$ ) داخل سل افزوده شد. با دستگاه طیف‌نورسنج Gretag Macbeth (Color Eye7000A, Aperture Size: MAV) مقدار جذب یا عبور طول موج‌های مشخصی از انرژی تابشی (نور) از محلول را اندازه‌گیری و غلظت آبی متیلن پیش و پس از نوردهی اندازه‌گیری شد.

دیگر است. در شکل میله‌ای سطح ویژه افزایش می‌یابد و در نتیجه فعالیت در برابر نور و به دنبال آن خاصیت خودتمیزشوندگی افزایش می‌یابد. نتایج طیف‌سنجی بازتابش انتشاری مربوط به ناحیه مرئی و UV پارچه‌های عمل‌آوری شده با نانوذرات  $TiO_2$  در شکل ۱ نشان داده شده است. نمونه عمل‌آوری شده با نانوذرات  $TiO_2$  کروی شکل و دوکی شکل خواص تقریباً مشابهی در برابر نور مرئی نشان می‌دهند و مقدار زیادی از طیف مرئی را از خود عبور می‌دهند. اما، نمونه  $TiO_2$  با شکل شناسی میله‌ای برخلاف نمونه پارچه‌ای عمل‌آوری شده با نانوذرات  $TiO_2$  کروی و دوکی شکل در محدوده مرئی مقدار کمتری از طیف را عبور می‌دهد و مقدار بیشتری از نور مرئی را جذب می‌کند. برای محاسبه قدرت رنگی نمونه‌های بیان شده، بازتاب نمونه‌ها در طول موج بیشینه جذب اندازه‌گیری شد. سپس، شدت رنگی ( $k/s$ ) با استفاده از نظریه Kubelka-Munk (معادله ۲) محاسبه و در شکل ۳ نشان داده شده است [۲۶]:

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

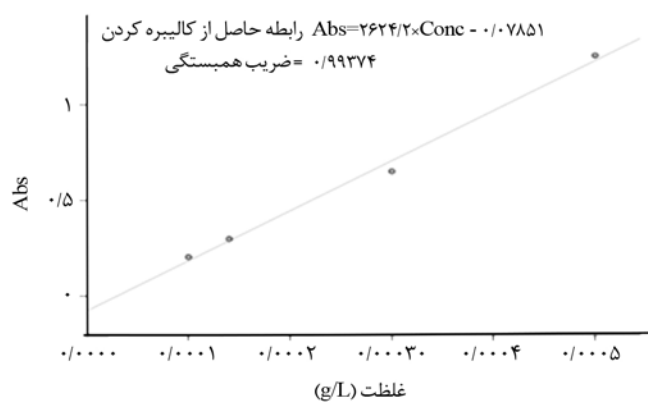
$k$  ضریب جذب،  $R$  درصد بازتاب و  $S$  ضریب انتشار است. طبق مشاهدات، نمونه محلول آبی متیلن عمل‌آوری شده با نانوذرات  $TiO_2$  میله‌ای شکل شدت رنگ ( $k/s$ ) کمتری دارد. طبق قانون بیر-لامبرت (معادله ۳) قدرت رنگی نسبت مستقیم با غلظت دارد. بنابراین، کاهش شدت رنگی محلول نشان‌دهنده کاهش غلظت رنگ محلول است. در نتیجه می‌توان بیان کرد، نمونه نانوذرات  $TiO_2$  میله‌ای شکل در نور مرئی افزایش مقدار رنگ‌بری نسبت به دو نمونه دیگر را در پی دارد.

$$-\text{Log } I_0/I = \varepsilon LC = K \quad (3)$$

$I_0$  شدت نور اولیه،  $I$  شدت نور عبوری،  $L$  طول عبور نور،  $C$  غلظت و  $\varepsilon$  ثابت ضریب جذب ماده [۲۶] است.

### نتایج آزمون FE-SEM

تصاویر شکل‌شناسی نمونه پارچه با قدرت تفکیک متفاوت در شکل ۳ نشان داده شده است. تصویر FE-SEM پارچه سلولوزی خام در شکل ۳-

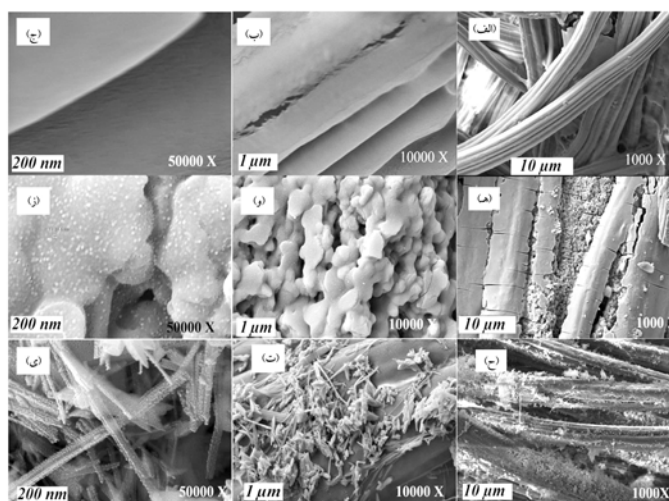


شکل ۴- منحنی کالیبره کردن جذب آبی متیلن بر حسب غلظت.

می‌شود، مقدار روشنایی نمونه پارچه عمل‌آوری شده با نانوذرات  $TiO_2$  دوکی شکل از  $97/571$  به  $98/614$  افزایش یافته یعنی  $3/043$  روشن‌تر شده است. مقدار  $a^*$  که قرمزی و سبزی را نشان می‌دهد از  $3/67$  به  $0/93$  - تغییر یافته یعنی نمونه مقدار  $2/74$  به رنگ سبز نزدیک‌تر شده است. مقدار  $b^*$  آبی و زردی را نشان می‌دهد که مقدار آن از  $0/862$  به  $4/153$  تغییر یافته که نشان می‌دهد، رنگ آبی نمونه کمتر شده است و مقدار  $3/291$  به سمت رنگ زرد متمایل شده است.

اختلاف رنگ نمونه‌ها  $4/07$  است. همچنین، مقدار روشنایی نمونه پارچه عمل‌آوری شده با نانوذرات  $TiO_2$  کروی شکل از  $97/472$  به  $98/489$  افزایش یافته یعنی  $1/017$  روشن‌تر شده است. مقدار  $a^*$  که قرمزی و سبزی را نشان می‌دهد، از  $3/83$  به  $1/09$  - تغییر یافته یعنی نمونه مقدار  $2/74$  به رنگ سبز نزدیک‌تر شده است. مقدار  $b^*$  آبی و زردی را نشان می‌دهد که مقدار آن از  $0/781$  به  $3/598$  تغییر یافته و نشان می‌دهد، رنگ آبی نمونه کمتر شده است و مقدار  $2/817$  به سمت رنگ زرد متمایل شده است. اختلاف رنگ نمونه‌ها  $4/064$  است. مقدار روشنایی نمونه پارچه عمل‌آوری شده با نانوذرات  $TiO_2$  میله‌ای شکل از  $66/062$  به  $81/936$  افزایش یافته یعنی مقدار  $15/875$  روشن‌تر شده است. مقدار  $b^*$  که قرمزی و سبزی را نشان می‌دهد، از  $3/55$  به  $2/42$  - تغییر یافته یعنی نمونه پس از نوردی مقدار  $1/13$  به رنگ سبز نزدیک‌تر شده است. مقدار  $b^*$  آبی و زردی را نشان می‌دهد که مقدار آن از  $4/731$  به  $4/683$  - تغییر یافته و نشان می‌دهد رنگ آبی نمونه کمتر شده است و مقدار  $0/043$  سمت رنگ زرد متمایل شده است.

همچنین، اختلاف رنگ نمونه‌ها  $15/914$  است. با توجه به مشاهدات آزمون نور کاتالیزوری می‌توان نتیجه گرفت، نانوذرات  $TiO_2$  با شکل شناسی میله‌ای شکل خاصیت نور کاتالیزوری بهتری نسبت به سایر شکل‌های نانوذرات  $TiO_2$  نشان می‌دهد. مقدار اختلاف رنگ محلول آبی متیلن عمل‌آوری شده با نانوذرات  $TiO_2$  کروی و دوکی شکل بسیار نزدیک به هم و مقدار اختلاف ناچیزی به دست آمد. اما، مقدار اختلاف رنگ محلول آبی متیلن عمل‌آوری شده با نانوذرات  $TiO_2$  با شکل شناسی میله‌ای بسیار بیشتر از دو شکل



شکل ۳- تصاویر FE-SEM: (الف، ب، ج) نمونه پارچه‌ای خام، (ه، و، ز) نمونه پارچه سلولوزی عمل‌آوری شده با نانوذرات  $TiO_2$  میله‌ای شکل و (ح، ت، ی) نمونه پارچه سلولوزی عمل‌آوری شده با نانوذرات  $TiO_2$  کروی شکل.

جدول ۲- غلظت آبی متیلن در محلول پس از قرارگرفتن در مجاورت نمونه‌های مختلف.

نوع نمونه	غلظت آبی متیلن باقی‌مانده در محلول ( $\mu\text{g/L}$ )	جذب خوانده شده
ویسکوز خام	۳۰	۰/۷۸۹۲
ویسکوز- طلا ۳۰ s	۳۰۰	۰/۶۹۸۵
ویسکوز- طلا ۱ min	۲۹۰	۰/۶۶۹۹
ویسکوز- طلا ۲/۵ min	۳۰۰	۰/۷۱۴۶
ویسکوز- طلا ۴ min	۳۲۰	۰/۷۵۲۹
ویسکوز- $\text{TiO}_2$ کروی	۱۲۰	۰/۲۲۳۵
ویسکوز- $\text{TiO}_2$ کروی- طلا ۳۰ s	۱۰۰	۰/۱۷۵۱
ویسکوز- $\text{TiO}_2$ کروی-طلا ۱ min	۱۰۰	۰/۱۸۶۰
ویسکوز- $\text{TiO}_2$ کروی- طلا ۲/۵ min	۱۰۰	۰/۱۸۹۱
ویسکوز- $\text{TiO}_2$ کروی- طلا ۴ min	۹۰	۰/۱۶۷۱
ویسکوز- $\text{TiO}_2$ میله‌ای	۶۰	۰/۰۸۹۸
ویسکوز- $\text{TiO}_2$ میله‌ای- طلا ۳۰ s	۵۰	۰/۰۵۵۶
ویسکوز- $\text{TiO}_2$ میله‌ای- طلا ۱ min	۶۰	۰/۰۸۶۴
ویسکوز- $\text{TiO}_2$ میله‌ای- طلا ۲/۵ min	۷۰	۰/۰۹۷۵
ویسکوز- $\text{TiO}_2$ میله‌ای- طلا ۴ min	۷۰	۰/۰۹۳۵

نسبت به نمونه‌های پوشیده شده با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  کروی شکل و نمونه‌های پوشیده شده با طلا کاهش داده است. لایه طلا باعث افزایش کارایی نور کاتالیزور می‌شود، اما نکته قابل توجه این است که با افزایش ضخامت لایه طلا تغییر قابل توجه و معناداری در کاهش غلظت یا به عبارتی افزایش بازده خاصیت نور کاتالیزوری به وجود نیامده است. علت این موضوع می‌تواند آن باشد که در ضخامتی از پوشش طلا (به‌عنوان مثال پوشش تک‌لایه) سطح تماس حداکثر بین نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و نانوذرات طلا ایجاد می‌شود و ضخامت بیشتر از آن اثر ندارد. نمونه‌ها به علت اثر رزونانس پلاسمون سطحی نانوذرات طلا قدرت جذب زیادی در محدوده نور مرئی دارند. همچنین، نانوذرات طلا ظاهراً نقشی اساسی در افزایش فعالیت نوری دارند، زیرا قادرند نورالکترون تولید کنند و شدت جذب نور مرئی را افزایش دهند.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، برای افزایش بهره‌وری خاصیت نور کاتالیزوری و ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی، نانوذرات طلا به روش پاششی روی نمونه‌های سلولوزی در زمان‌های مختلف ۳۰ s، ۱، ۲/۵ و ۴ min لایه‌نشانی شد. سپس، شکل‌شناسی‌های مختلف نانوذرات  $\text{TiO}_2$  (کروی، دوکی و میله‌ای) روی نمونه‌ها افشانه شد. شکل‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپی الکترونی پویشی بررسی شد. محلول رنگی آبی متیلن تهیه و مقداری از نمونه پارچه‌ای داخل محلول قرار داده و خودتمیزشوندگی نمونه‌ها با اندازه‌گیری شدت رنگ و تفاوت رنگ بررسی شد. با توجه به نتایج حاصل، نانوذرات  $\text{TiO}_2$  میله‌ای شکل با مقدار طلای کمتر، قابلیت خودتمیزشوندگی محلول را در نور مرئی افزایش داد و با افزایش ضخامت لایه طلا تغییر قابل توجه و معناداری در کاهش غلظت یا به عبارتی افزایش بازده خاصیت نور کاتالیزوری به وجود نیامده است.

همچنین نتایج نشان داد، افزودن نانوذرات  $\text{TiO}_2$  میله‌ای شکل غلظت آبی متیلن را به مقدار بیشتری نسبت به نمونه‌های پوشیده شده با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  کروی شکل و نمونه‌های پوشیده شده با طلا کاهش داده است. در نتیجه لایه طلا باعث افزایش کارایی آن شده است و با لایه نازکی از طلا می‌توان به افزایش بهره‌وری دست یافت و نیز از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است.

### مراجع

- Wang R.H., Wang X.W., and Xin J.H., Advanced visible light-driven self-cleaning cotton by Au/ $\text{TiO}_2$ / $\text{SiO}_2$  photocatalysts, *Appl. Mater. Interfaces*, 2, 82-85, 2010.
- Parkin I.P. and Palgrave R.G., Self-cleaning coatings, *J. Mater. Chem.*, 15, 1689-1695, 2005.
- Stamate M. and Lazar G., Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning marrials, MOCM 13, 3, Romanian Technical Sciences Academy, 2007.
- Burgess K.D., *Self-cleaning Titania-Polyurethane Composites*, MSc Thesis Univerity of Western Ontario, Canada, 2007.
- Lin C.Y., Fang Y.K., Kuo C.H., Chen S.F., Lin C.S., Chou T.H., Lee Y.H., Lin J.C., and Hwang S.B., Design and fabri-

- cation of a TiO<sub>2</sub>/nano-silicon composite visible light photocatalyst, *Appl. Surface Sci.*, 253, 898-903, 2006.
6. Jiang D., Xu Y., Wu D., and Sun Y., Visible-light responsive dye-modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *J. Solid State Chem.*, 181, 593-602, 2008.
  7. Zou W., Zhang J.L., Chen, F., Anpo M., and He D.N., A simple approach for preparing a visible-light TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *Res. Chem. Int.*, 35, 717-726, 2009.
  8. Liu C., Tang X., Mo C., and Qiang Z., Characterization and activity of visible-light-driven TiO<sub>2</sub> photocatalyst codoped with nitrogen and cerium, *J. Solid State Chem.*, 181, 913-919, 2008.
  9. Chen F., Zou W., Qu W., and Zhang J., Photocatalytic performance of a visible light TiO<sub>2</sub> photocatalyst prepared by a surface chemical modification process, *Catal. Commun.*, 10, 1510-1513, 2009.
  10. Chen F., Zou W., Qu W., and Zhang J., Photocatalytic performance of a visible light TiO<sub>2</sub> photocatalyst prepared by a surface chemical modification process, *Catal. Commun.*, 10, 1510-1513, 2009.
  11. Zaleska A. and Doped-TiO<sub>2</sub>: A review, *Recent Patents on Engineering*, 2, 157-164, 2008.
  12. Subramanian V., Wolf E., and Kamat P.V., Semiconductor-metal composite nanostructures. To what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films? *J. Phys. Chem. B*, 105, 11439-11446, 2001.
  13. Choi Y., Umabayashi T., and Yoshikawa M., Fabrication and characterization of C-doped anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *J. Mater. Sci.*, 39, 1837-1839, 2004.
  14. Kathirvelu S., D'souza L., and Dhurai B., A comparative study of multifunctional finishing of cotton and P/C blended fabrics treated with titanium dioxide/zinc oxide nanoparticles, *Ind. J. Sci. Technol.*, 1, 1-12, 2008.
  15. Jiang D., Xu Y., Hou B., Wu D., and Sun Y., Synthesis of visible light-activated TiO<sub>2</sub> photocatalyst via surface organic modification, *J. Solid State Chem.*, 180, 1787-1791, 2007.
  16. Ting C.C. and Chao W.S., Efficiency improvement of the DSSCs by building the carbon black as bridge in photoelectrode, *Appl. Energ.*, 87, 2500-2505, 2010.
  17. Hwang K.J., Shim W.G., Jung S.H., Yoo S.J., and Lee J.W., Analysis of adsorption properties of N719 dye molecules on nanoporous TiO<sub>2</sub> surface for dye-sensitized solar cell, *Appl. Surface Sci.*, 256, 5428-5433, 2010.
  18. Linsebigler A.L., Lu G., and Yates Jr, J.T., Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.*, 95, 735-758. 1995.
  19. Li C.H., Hsieh Y.H., Chiu W.T., Liu C.C., and Kao C.L., Study on preparation and photocatalytic performance of Ag/TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Separat. Purificat. Technol.*, 58, 148-151, 2007.
  20. Behnajady M.A., Modirshahla N., Shokri M., and Rad B., Enhancement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by silver doping: Photodeposition versus liquid impregnation methods, *Global NEST J.*, 10, 1-7, 2008.
  21. Khan M.M., Kalathil S., Lee J.T., and Cho M.H., Enhancement in the photocatalytic activity of Au-TiO<sub>2</sub> nanocomposites by pretreatment of TiO<sub>2</sub> with UV light, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 33, 1753-1758, 2012.
  22. Uddin M.J., Cesano F., Scarano D., Bonino F., Agostini G., Spoto G., Bordiga S., and Zecchina A., Cotton textile fibres coated by Au/TiO<sub>2</sub> films: synthesis, characterization and self-cleaning properties, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 199, 64-72, 2008.
  23. Zhu S., Liang S., Gu Q., Xie L., Wang J., Ding Z., and Liu P., Effect of Au supported TiO<sub>2</sub> with dominant exposed (001) facets on the visible-light photocatalytic activity, *Appl. Cataly. B: Env.*, 119, 146-155, 2012.
  24. Li Y., Yu H., Zhang C., Fu L., Li, G., Shao Z., and Yi B., Enhancement of photoelectrochemical response by Au modified in TiO<sub>2</sub> nanorods, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 38, 13023-13030, 2013.
  25. Khajavi R., Khalili M., and Sattari M., Free removal of bacteria from the air passing by coating cotton fabric with nanoparticles of TiO<sub>2</sub> and estimation methods, *Text. Sci. Technol. J.*, 5, 1-12, 2010.
  26. Otsuka M., Comparative particle size determination of phenacetin bulk powder by using Kubelka-Munk theory and principal component regression analysis based on near-infrared spectroscopy, *Powder Technol.*, 141, 244-250, 2004.

# The Effect of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Morphology and Au Nanocoating on Cellulosic Fabric in the Performance of Self-cleaning

Sabereh Golabzaei<sup>1</sup>, Ramin Khajavi<sup>2\*</sup> and Leyla Torkiyan<sup>3</sup>

1- Department of Textile Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, Postal Code: 891687196, Yazd, Iran.

2- Department of Polymer and Textile Engineering, 3- Research Center for Modeling and Optimization In Science and Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

## Abstract

In this study, the effect of Au nanocoating and the morphology of titanium dioxide TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the performance of photo-catalytic and self-cleaning properties of a cellulosic substrate was investigated. The viscose rayon fabrics were coated with Au nanoparticles using sputtering technique. Three different kinds of TiO<sub>2</sub> morphologies (i.e., spherical, spindle and rod shaped) were applied on the fabric samples by spraying method. The surface morphology of the samples was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and the self-cleaning properties were determined by measuring the color intensity and the color difference ( $\Delta E$ ). The presence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles renders the photocatalytic ability to the coated fabrics. However, the thickness of coating layer showed no significant improvement in the obtained self cleaning property. Among the different morphologies, the rod shaped TiO<sub>2</sub> nanoparticles showed somewhat better self-cleaning results which can be attributed to its higher surface area to volume ratio.

## Keywords

self-cleaning,  
nanoparticle morphology,  
cellulosic fabric,  
Au nanocoating,  
TiO<sub>2</sub>  
nanoparticles

(\*) Address Correspondence to R. Khajavi, Email: khajavi@azad.ac.ir