

کاشی‌های ضد باکتری و فتوکاتالیست



مقدمه

امروزه و پس از بحران اقتصادی در جهان، توجه و تمایل به تولید محصولات جدید در صنعت کاشی رو به افزایش است. در هنگام رکود اقتصادی، تعدادی از شرکت‌های بزرگ تولید کننده کاشی در دنیا توانستند با ارایه محصولات جدیدی مانند کاشی‌های ضد باکتری بقای خود را در بازار حفظ نمایند. از آن جمله شرکت‌ها، می‌توان شرکت معروف Iris Ceramica را نام برد که محصولی جدید و با ثبت اختراع به نام ACTIVE Clean Air & Antibacterial CeramicTM را روانه بازار نمود.

همان‌طور که از نام این محصول و سایر محصولات موجود در بازار مشخص است، چنین کاشی‌هایی علاوه بر ضد باکتری بودن، نقش تصفیه و پاک‌کنندگی هوا را نیز برعهده دارند. این کاشی‌ها علاوه بر از بین بردن باکتری‌های مضر، گازهای سمی مانند: CO , NO_x , SO_x را نیز از محیط حذف می‌کنند. گزارش شده است که تولید کاشی‌های ضد باکتری، هم برای کاشی‌های لعابدار امکانپذیر است و هم برای کاشی‌های بدون لعاب. قطعاً وجود هر دو نوع محصول می‌تواند سبب محصول را برای کاربردهایی مانند بیمارستان‌ها، اتاق کودک، مهدهای کودک، رستوران‌ها، سرای سالمندان، مراکز بهداشتی، داروخانه‌ها و ... تکمیل کند و ضریب اطمینان را افزایش دهد.

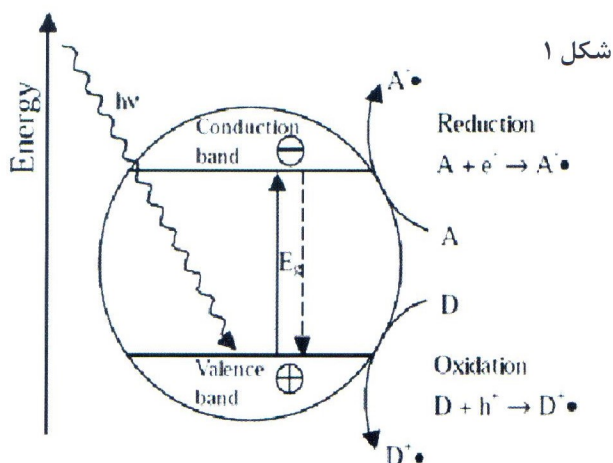
مکانیزم عمل

در اثر این انتقال، یک الکترون آزاد (e^-) در تراز هدایت و یک حفره (h^+) در تراز ظرفیت ایجاد می‌شود. این زوج الکترون-حفره قدرت احیاکنندگی و اکسیدکنندگی شدیدی دارند. الکترون‌ها، طی یک واکنش کاهش با

دستیابی به قابلیت ضد باکتری بودن و یا تصفیه‌کنندگی محیط به کمک استفاده از موادی مانند دی اکسید تیتانیم (TiO_2) و نقره (Ag) امکانپذیر است. هر یک از مواد مذکور ویژگی‌های منحصر بفردی دارند که در سایر مواد به راحتی نمی‌توان یافت. کاربرد این دو ماده امروزه رو به افزایش است و مطالعات فراوانی در خصوص آنها انجام شده است. در ادامه خلاصه‌ای در خصوص مکانیزم عملکرد این دو ماده و کاربردهای آنها ذکر خواهد شد:

دی اکسید تیتانیم (TiO_2)

دی اکسید تیتانیم به عنوان یک فتوکاتالیست شناخته می‌شود. فتوکاتالیست‌ها، نیمه هادی‌هایی هستند که با تابش نور، خاصیت کاتالیستی پیدا می‌کنند. ساز و کار این فرآیند به این شکل است که در اثر تابش نوری با انرژی کافی به ماده نیمه هادی، زوج‌های الکترون - حفره ایجاد می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱ ملاحظه می‌فرمایید، هنگام تابش نور با انرژی $h\nu$ به یک ماده نیمه هادی، الکترون‌ها با دریافت انرژی لازم (E_g) از تراز ظرفیت (Valence Band) به تراز هدایت ماده (Conduction Band) منتقل می‌شوند.



سطح می‌کنند. این یونها طی واکنش جانشینی باندهای HS^- را در جداره میکرو ارگانیسم به باندهای AgS^- تبدیل می‌کنند که نتیجه این واکنش، تاتوره شدن و تلف شدن میکرو ارگانیسم است.

مکانیزم کاتالیستی:

این مکانیزم که بیشتر در مورد کامپوزیت‌های نانوقره - سمی کانداتوره یا صدق می‌کند، ذرات نانو نقره روی پایه‌های نیمه هادی مانند TiO_2 یا SiO_2 قرار گرفته می‌شود. در این حالت، پایه‌های نیمه هادی بدون نیاز به انرژی نور به دلیل کاهش سرعت الکترون‌ها بین لایه ظرفیت و لایه هدایت اتم، به حالت پایداری از حضور حفره‌های h^+ و تراکم e^- می‌رسند. در این وضعیت ذره مانند یک پیل الکتروشیمیایی عمل می‌کند و با اکسید کردن اتم O یون O^- و با هیدرولیز H_2O ، یون OH^- را تولید می‌کند که هر دو اکسیدکننده‌های فعال در گروه اکسیژن فعال هستند که از قوی‌ترین عاملین ضد میکروب نیز می‌باشند.

تحقیقات متنوعی روی انواع میکروب‌ها جهت اثرگذاری ذرات نانو نقره صورت گرفته است و تاکنون بیش از ۶۰۰ نوع میکروب اثر پذیر شناخته شده‌اند که از آن جمله می‌توان حتی به ویروس ایدز نیز اشاره کرد. در ذیل نام تعدادی از انواع میکروب شناخته شده که با ذرات نانو نقره قابل از بین رفتن هستند ذکر شده است:

Anthrax Bacilli

(Appendicitis post-op

Axillae and Blind Boils of the Neck

B. Coli

B. Coli Communis

B. Dysenteria

B. Pyocaneus

B. Tuberculosis

Bacillary Dysentery

Bladder Irritation

در خصوص استفاده از نانو نقره در صنعت کاشی می‌بایست به مشکلات ذیل توجه داشت:

۱- قیمت بالای نقره

۲- امکان حل شدن و اکسید شدن نانو نقره در لعاب و بدنه‌های با دمای پخت بالا بسیار وجود دارد. زیرا نقطه ذوب نقره پایین است ($961^\circ C$) و شدیداً تمایل به اکسید شدن در شرایط اکسیدی کوره را دارد.

در ادامه امکان‌ها و راه‌های ممکن جهت تولید کاشی ضد باکتری با استفاده از دو ماده مذکور بحث و ارایه خواهد شد و در نهایت بهترین راه پیشنهاد می‌شود.

۳- روش‌های ممکن جهت تولید کاشی ضد باکتری و تصفیه کننده هوا

استفاده از پودر نقره و دی اکسید تیتانیوم در فرمولاسیون لعاب و بدنه

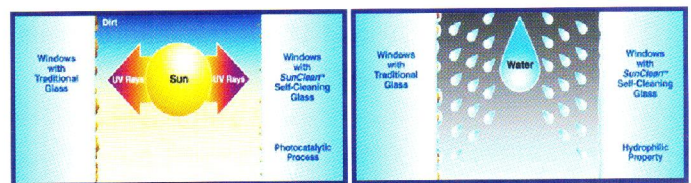
همانطور که اشاره شد، پودر نقره گران و نقطه ذوب آن پایین است. علاوه بر این، این پودر تمایل به اکسید شدن شدید در شرایط اکسیدی را دارد. لذا به نظر می‌رسد استفاده از آن در فرمولاسیون بدنه و یا لعاب اثر چندانی نخواهد داشت و پودر نقره خاصیت خود را از دست خواهد داد. به احتمال بسیار زیاد این پودر، در هنگام آماده سازی لعاب، بدنه و یا خمیر چاپ آگلومره می‌شود و یا در هنگام پخت حل خواهد شد. آگلومره‌های بزرگ از ذرات نقره و یا نقره حل

اکسیژن مولکولی واکنش داده و تولید رادیکال‌های O_2^- کرده و حفره‌ها نیز طی یک واکنش اکسایشی با آب جذب شده در سطح، تولید رادیکال‌های اکسید کننده OH^- می‌کنند. این دو رادیکال بسیار پر انرژی و واکنش پذیر هستند و با ترکیبات مختلف واکنش داده و باعث تجزیه آنها می‌شوند. مواد آلی، باکتری‌ها و گازهای سمی و مضر در محیط، به راحتی توسط این رادیکال‌ها تجزیه می‌شوند. مواد آلی و ترکیبات تجزیه شده، دیگر برای سلامتی مضر نخواهند بود. اما برای برانگیخته کردن دی اکسید تیتانیوم به عنوان یک ماده نیمه هادی، نیاز به تابش نور با انرژی زیاد و در حدود طول موج UV می‌باشد. این انرژی می‌تواند از نور خورشید و یا منبع ثانویه تامین شود. وجود آب در کنار این ماده به قدرت تجزیه کنندگی مواد آلی در نزدیکی آن می‌افزاید. امروزه از این ماده بطور فزاینده ای جهت کاربردهای مختلف استفاده می‌شود. یکی از کاربردهای آن، ساخت دستگاه‌های تصفیه کننده هوا به کمک این ماده است. با توجه به مطالب فوق می‌توان دریافت که استفاده از دی اکسید تیتانیوم در کاشی، بطوریکه خاصیت فتوکاتالیستی آن از بین نرود، می‌تواند باعث ایجاد خاصیت ضد باکتری و تصفیه کنندگی هوا شود. اما باید در اینجا به دو نکته اساسی توجه فراوانی داشت:

۱- جهت فعال سازی دی اکسید تیتانیوم به نور خورشید نیاز است. لذا کاربرد کاشی به محیط‌های باز و نما محدود خواهد شد. در ادامه ذکر خواهد شد که این محدودیت را می‌توان با استفاده احتمالی از نقره جبران کرد.

۲- فرآیند تولید کاشی و استفاده از TiO_2 باید به گونه‌ای انجام شود که خاصیت این ماده از بین نرود. به عنوان مثال: در لعاب و بدنه حل نشود، تغییر فاز احتمالی ندهد و یا اندازه ذرات آن بزرگ نشود.

شکل ۲ نمایی از ساز و کار عمل TiO_2 را در مجاورت آب و نور خورشید بر روی سطح شیشه را نشان می‌دهد.



شکل ۲

نقره (Ag)

داستان خاصیت ضد میکروبی نقره داستانی معاصر نیست، بلکه این خاصیت از دیرباز شناخته شده بوده و بکار می‌رفته است. برای مثال در جنگ‌ها، جهت ترمیم زخم‌های سربازان روی زخم سکه‌ای از جنس نقره قرار می‌دادند و سپس محل زخم را می‌بستند و یا برای نگهداری مواد غذایی از ظروف نقره‌ای استفاده می‌شده است، و علت شیوع نیافتن بیماری‌های مسری در مناطق اعیان نشین را به ظروف نقره نسبت می‌دهند.

دانشمندان، مکانیزم‌های متفاوتی را برای تبیین اثرگذاری نقره بر میکروب‌ها یافته‌اند. به دلیل همین تعدد مکانیزم‌ها است که میکروب‌ها نمی‌توانند نسبت به نقره سازگار شوند و یا مقاومت پیدا کنند.

امروزه به مدد فناوری نانو، ساخت ذرات نقره در ابعاد نانو میسر گشته است. ذرات نانو نقره به ما این امکان را می‌دهند که با کمترین غلظت، خاصیت ضد میکروبی بسیار قوی را از فلز نقره شاهد باشیم.

در میان مکانیزم‌های متعددی که از فلز نانو نقره شناخته شده است، دو مکانیزم بصورت بارز در نظر گرفته می‌شود که به شرح زیر است.

مکانیزم یونی:

در این مکانیزم ذرات نانو نقره فلزی به مرور زمان یون‌های Ag^+ را از خود

شده اثر ضد باکتری کمی خواهد داشت.

اگرچه دی اکسید تیتانیوم بر خلاف نقره تمایل به اکسید شدن ندارد و نقطه ذوب آن بالاست (1843°C)، اما تمایل به حل شدن آن در فاز شیشه غیر قابل اجتناب است. لذا تصور نمی‌شود بتوان فاز دی اکسید تیتانیوم را که خاصیت فتوکاتالیستی داشته باشد را در فرمولاسیون لعاب و بدنه اضافه کرد تا در نهایت این خاصیت باقی بماند. زیرا به احتمال فراوان، دی اکسید تیتانیوم در محیط حامل خود حل می‌شود و خاصیت آن تضعیف خواهد شد. حتی اگر واکنشی صورت نگیرد، محیط اطراف دی اکسید تیتانیوم (فاز شیشه) بر رفتار آن تاثیر فراوانی خواهد داشت.

در اینجا بهتر است به این نکته اشاره شود که دمای پخت بالا در صنعت کاشی، حل شدن و ذوب این مواد را در بدنه و لعاب تشدید خواهد کرد. اما به نظر می‌رسد بتوان از پودر نقره در خمیر چاپ و در دمای پخت سوم و شرایط احیایی استفاده نمود تا در صورت باقی ماندن ذرات نقره در چاپ پخت سوم، خاصیت ضد باکتری حاصل شود. اما احتمالاً کاربردی نمی‌توان برای آن متصور شد.

استفاده از سایر ترکیبات نقره در فرمولاسیون بدنه یا لعاب

استفاده از اکسید نقره (Ag_2O) و نیترات نقره (AgNO_3) می‌تواند مشکلات قیمت و نقطه ذوب پایین را برطرف کند. اما قطعاً برای ایجاد نقره (Ag) نیاز به محیط احیایی خواهد بود. اگر بتوان شرایط کوره را احیایی کرد و البته دمای پخت را پایین نگه داشت، شاید بتوان نقره را بصورت چاپ بر روی کاشی از ترکیبات نیترات و اکسید آن بدست آورد. این کار نیز در شرایط کوره‌های پخت سوم امکان‌پذیر خواهد بود. البته مشکل عدم کاربرد چنین محصولی همچنان پابرجاست.

اعمال پوشش بر روی کاشی لعاب‌دار و بدون لعاب

به نظر می‌رسد که ایده پوشش دادن کاشی توسط نقره و یا دی اکسید تیتانیوم بهترین روش برای ساخت کاشی‌های ضد باکتری باشد. اگرچه تولیدکنندگان این محصولات، جزئیات دقیق روش خود را فاش نمی‌کنند اما مطالعات و تجربیات نشان می‌دهد که ایشان به احتمال فراوان از روش پوشش دهی جهت ساخت کاشی‌های ضد باکتری و تصفیه‌کننده هوا استفاده می‌کنند. اگر پوشش به درستی بر روی کاشی اعمال شود، قطعاً پوشش حاصل بهترین شرایط ضد باکتری و تصفیه‌کنندگی را فراهم می‌کند.

امروزه روش‌های متعددی برای اعمال پوششی از TiO_2 بر روی قطعات فلزی، شیشه و سرامیک استفاده می‌شود. از جمله آنها می‌توان روش‌های ذیل را نام برد:

الف - Sputtering: لایه نشانی به روش فیزیکی از طریق کندن ذرات TiO_2 از یک میله چرخان و نشاندن آن بر روی جسم هدف. نیاز به خط تولید و تکنولوژی پیشرفته‌ای دارد.

ب - CVD: لایه نشانی شیمیایی در محفظه اتوکلاو. TiO_2 از واکنش ترکیبات آن، در دما و فشار خاصی ایجاد می‌شود. معمولاً واکنش‌ها و مکانیزم‌ها پیچیده است.

ج - PVD: لایه نشانی فیزیکی معمولاً در فشار و دمای بالا.

د - Sol-gel: ایجاد یک محلول شیمیایی حاوی تیتانیوم که به تدریج و گذر زمان، تبدیل به سل و ژل می‌شود. حرارت دادن ژل حاصل در یک دمای مناسب (کلسیناسیون)، می‌تواند باعث تبلور TiO_2 بصورت ذرات نانو و دارای خاصیت فتوکاتالیستی شود. البته اکسید نقره را نیز می‌توان با این روش لایه نشانی کرد.

و - استفاده از عامل پلیمری جهت پوشش دادن ذرات مد نظر. به عنوان مثال می‌توان ذرات TiO_2 و Ag را در پوشش پلیمری

مخلوط کرد و بر روی کاشی اعمال نمود. در این حالت، ممکن است عامل پلیمری خاصیت ذرات ما را کاهش دهد. زیرا به هر حال بیشترین سطح آنها با پلیمر پوشیده می‌شود و دیگر در تماس با محیط نخواهد بود. اما با این حال، این مسأله نیاز به تست و بررسی بیشتری دارد.

با توجه به توضیحات فوق، تجربه و مطالعاتی که انجام شده است، به نظر می‌رسد که استفاده از روش سل - ژل و پوشش پلیمری ارزانترین، ساده ترین و امکان‌پذیرترین روش جهت پوشش دادن کاشی‌ها با TiO_2 و Ag و نیل به هدف تولید کاشی‌های ضد باکتری باشد.

در اینجا ذکر این نکته ضروری است که اگر بتوان دی اکسید تیتانیوم و نقره را به عنوان عوامل ایجاد کننده شرایط ضد باکتری بودن در کنار یکدیگر بر روی کاشی پوشش داد، بسیار عالی خواهد بود. زیرا در زمانی که نور به کاشی تابیده نمی‌شود، نقره می‌تواند شرایط ضد باکتری بودن را محیا کند. و در شرایط تابش نور خورشید، TiO_2 شرایط ضد باکتری بودن بسیار خوبی را فراهم می‌کند. علاوه بر این، میزان حل شدن نقره در محیط (خروج Ag^+ از پوشش) توسط TiO_2 کاهش می‌یابد و در حد نیاز می‌شود.

روش سل - ژل به عنوان روش صنعتی شده

در این روش، ابتدا مواد اولیه را باید طوری انتخاب کرد که پس از انجام فرآیند، فازهای TiO_2 و Ag بر روی کاشی رسوب کنند و البته مواد اولیه در آب حل شود. لذا با استفاده مواد ذیل می‌توان محلولی حاوی یون‌های Ti و Ag درست کرد. البته مواد بسیار دیگری نیز می‌توان استفاده کرد. مراحل این روش به شرح ذیل بیان می‌گردد:

الف - انتخاب مواد اولیه و حل کردن آن‌ها در آب

- ماده اولیه جهت بدست آوردن دی اکسید تیتانیوم می‌تواند Ammonium Hexafluorotitanate باشد که قابلیت حل شدن در آب را دارد.

- ماده اولیه جهت بدست آوردن نقره می‌تواند، Silver Nitrate باشد که قابلیت حل شدن در آب را دارد.

- مواد تسریع کننده واکنش‌ها، به عنوان مثال محلول اسید بوریک (Boric Acid) نیز شاید لازم باشد که استفاده شود.

لازم است که در مرحله بعد، مواد فوق با نسبت مناسب و به روش دقیقی ابتدا در آب حل شوند.

ب - اعمال پوشش بر روی کاشی پخته و یا لعاب‌دار

در مرحله بعد، محلول بدست آمده بر روی کاشی لعاب‌دار و یا بدنه پخته شده اسپری می‌شود تا یک لایه نازک و همگن بر روی کاشی نشاندن شود.

ج - خشک کردن و نگهداری

لازم است جهت بدست آوردن یک ژل همگن و یکنواخت که از آن TiO_2 و Ag رسوب خواهند کرد، کاشی‌ها به مدت ۲۴-۱۲ ساعت در دمای 120°C - 80°C نگهداری شوند. شاید بتوان این مرحله را که به Aging موسوم است در دمای محیط نیز انجام داد. لذا نیاز به تست و بررسی دارد.

د - کلسیناسیون پوشش در دمای حدود 900°C - 800°C به مدت ۲-۱ ساعت.

پس از مرحله Aging، کلسیناسیون پوشش انجام می‌شود. پس از آن یک پوشش نازک حاوی ذرات نانو سایز TiO_2 و Ag بدست خواهد آمد که احتمالاً بهترین خاصیت ضد باکتری و تصفیه‌کنندگی هوا را خواهد داشت.