

خواص ضد باکتریایی و آبدوستی پوشش‌های TiO_2 و $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ روی سطح

کاشی: تأثیر نسبت‌های مختلف

مهسا فخرپور

گروه فیزیک، واحد میبد، دانشگاه آزاد اسلامی، میبد، ایران

فاطمه میرجلیلی، وحید گلشن

گروه مهندسی مواد، واحد میبد، دانشگاه آزاد اسلامی، میبد، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۴/۱۴ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۸/۱۱)

چکیده

در این تحقیق کاشی‌های بدنه با پوشش‌های TiO_2 و $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ با درصدهای وزنی مختلف به روش سل-ژل و غوطه‌وری پوشش داده شدند. مشخصات ساختاری نمونه‌ها با استفاده از XRD و EDS فاز روتایل TiO_2 و Ag_2O_3 را نشان داد. بررسی‌های ریز ساختاری با استفاده از FESEM نشان داد که با افزایش درصد وزنی تیتانیوم دی‌اکسید و نترات نقره اندازه ذرات کاهش می‌یابد. خواص ضدباکتریایی نمونه‌ها با مقادیر مختلف نترات نقره و تیتانیوم دی‌اکسید توسط دو باکتری گرم مثبت *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 و باکتری گرم منفی *Escherichia coli* ATCC 25922 تحت نور مرئی بررسی شدند. نتایج نشان داد که درصد کاهش باکتری‌های *S. aureus* و *E. coli* توسط پوشش‌های $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ به ترتیب ۹۹٪ و ۹۸٪ می‌باشد. رفتار ترشوندگی پوشش‌ها با اندازه‌گیری زاویه تماس به دست آمد. با اضافه کردن نانوذرات نقره به تیتانیوم دی‌اکسید زاویه تماس کاهش یافت و رفتار نمونه‌ها از آبدوستی به فوق آبدوستی تغییر کرد. واژه‌های کلیدی: تیتانیوم دی‌اکسید، نقره، آبدوستی، ضدباکتریایی.

Antibacterial and Hydrophilic Properties of TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ Coatings on Tile Surface: the Influence of Different Ratios

Mahsa Fakhrpour

Department of Physics, Maybod Branch, Islamic Azad University, Maybod, Iran

Fatemeh Mirjalili, Vahid Golshan

Department of Materials Engineering, Maybod Branch, Islamic Azad University, Maybod, Iran

(Received 18 March 2020, accepted 24 August 2021)

Abstract

In this study, tiles were coated with TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ in different weight percentages by sol-gel and immersing method. The structural characteristics of the samples by XRD and EDS showed the rutile phase of TiO_2 and Ag_2O_3 . Microstructural studies using FESEM showed that the grain size decreased with increasing of titanium dioxide and silver nitrate. The antibacterial properties of the samples with different amounts of silver nitrate and titanium dioxide were investigated by two types of gram-positive bacteria *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 and gram-negative bacteria *Escherichia coli* ATCC 25922 under visible light. The results showed that the percentage of reduction of *S. aureus* and *E. coli* bacteria by $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ coatings was 99% and 98%, respectively. The wettability behavior of the coatings was obtained by measuring the contact angle. Doping silver nanoparticles with titanium dioxide reduces the contact angle and the samples behavior changes from hydrophilic to super-hydrophilic.

Keywords: Titanium dioxide, Silver, Hydrophilic, Antibacterial.

E-mail of Corresponding author: mahsa.fakhrpour@maybodiau.ac.ir.

مقدمه

تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) به دلیل ارزانی، قابل دسترس بودن، قدرت اکسیدکنندگی قوی، غیر سمی بودن، خاصیت ضدباکتریایی و خودتمیزشوندگی توجه محققان زیادی را به خود جلب کرده است [۷-۱]. تیتانیوم دی‌اکسید را می‌توان روی سطح بسترهای مختلف از قبیل شیشه، سرامیک، فلزات، سیمان، آجر به منظور ایجاد پوششی با خواص ضدعفونی کننده و خود تمیز کننده لایه‌نشانی کرد تا باکتری‌ها را تخریب و آنها را از بین ببرد [۸-۱۶]. به دلیل خواص ذکرشده، تیتانیوم دی‌اکسید در صنایع غذایی، پزشکی، خودرو، کاشی، سرامیک، سلول‌های خورشیدی و آینه‌های ضدمه کاربرد دارد. با این حال، مشکل عمده عدم استفاده آن در نور مرئی است که مانع کاربرد عملی آن می‌شود. برای غلبه بر این مشکل، اخیراً در مطالعات زیادی برای افزایش فعالیت‌های ضد باکتریایی در نور مرئی از دوپینگ فلزات نجیب از قبیل نقره، طلا و مس استفاده شده است [۲۰-۱۷]. نقره ماده ضد باکتریایی است که به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است و در فرآیند استریل‌سازی میکروارگانیسم‌های مختلف استفاده می‌شود. به طور کلی اعتقاد بر این است که یون‌های نقره به عنوان یک عامل فعال، با واکنش با گروههای SH موجود در باکتریها با پروتئینها ارتباط برقرار می‌کنند و منجر به غیرفعال شدن پروتئین‌ها می‌شوند [۲۱]. علاوه بر این، یون‌های نقره می‌توانند با جلوگیری از تولید مثل باکتری‌ها با DNA سلول ارتباط برقرار کنند [۲۲]. هر دو اثر منجر به مرگ سلولهای باکتریایی می‌شود.

تحقیقات زیادی در مورد فیلم‌های دوپ شده Ag- TiO_2 انجام شده است. پیچ و همکارانش [۲۳] فیلم‌های $\text{Ag}_2\text{O-TiO}_2$ با روش سل-ژل روی بسترهای شیشه‌ای ایجاد کردند و با تابش نور ماورا بنفش در طول موج ۳۶۵ نانومتر خواص ضد میکروبی آنها را بررسی کردند. آنها دریافتند که پوشش‌های TiO_2 دوپ شده با Ag نسبت به پوشش‌های TiO_2 خاصیت ضد میکروبی قوی‌تری دارند.

یو و همکارانش [۲۴] نشان دادند که تمام کامپوزیت‌های تیتانیوم دی‌اکسید و نانوذرات نقره حتی در صورت عدم حضور نور فعالیت ضد باکتریایی دارند. این نشان می‌دهد که نانوذرات نقره عامل خاصیت ضد میکروبی پوشش‌ها در تاریکی، نور مرئی و UV هستند. آنها همچنین نشان دادند که فعالیت ضد باکتریایی بیشتر فیلم‌های کامپوزیت تحت نور UV به دلیل اثرات ضد باکتریایی هم افزایی واکنش فوتوکاتالیستی پوشش تیتانیوم دی‌اکسید و نقره است. سان و همکارانش [۲۵] نیز لایه‌های نازک Ag-TiO_2 را با استفاده از روش لایه‌نشانی فاز مایع (LPD) بر روی سطح کاشی لعاب دیده ایجاد کردند. این فیلم‌ها که از هگزاوروریتانات آمونیوم ((ammonium hexafluorotitanate (IV و نیترات نقره تهیه شده و در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد آنیل شده‌اند، در برابر S. aureus و E. coli دارای فعالیت ضد باکتریایی بالایی هستند.

فرآیند سل-ژل یک روش معمول برای تهیه کامپوزیت Ag-TiO_2 است. در این مطالعه، فیلم‌های نازک TiO_2 و TiO_2 -Ag با مقادیر مختلف Ag و TiO_2 با روش سل-ژل و غوطه‌وری روی کاشی‌های بدنه لایه‌نشانی شده است تا تأثیر درصدهای مختلف این مواد روی خواص تمیزشوندگی و ضدباکتریایی فیلم‌ها تحت نور مرئی بررسی شود. در حالی که در بیشتر تحقیقات گذشته برای افزایش خواص ضدباکتریایی از تابش نور فرابنفش، به دلیل فعالیت فوتوکاتالیستی استفاده شده است. برای تجزیه و تحلیل فیلم‌های تهیه شده از آنالیزهای مختلف استفاده شده است. اثر ضد باکتریایی فیلم‌های نازک بدست آمده بر روی باکتری‌های گرم منفی و مثبت در شرایط محیطی و تحت نور مرئی مورد آزمایش قرار گرفت. اثر آب دوستی فیلم‌ها با استفاده از اندازه‌گیری زاویه تماس آب حاصل شد.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

مواد اولیه مورد استفاده در این پروژه شامل پروپنال ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Merck KGaA)، تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2 , Sigma-Aldrich)، تتراایزوپروپیل‌اورتوتیتاناید (Tetraaisopropyl orthotitanate, Merck KGaA) و نیترات نقره (AgNO_3 , Merck KGaA) می‌باشند. سلول‌های میکروبی *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 و *Escherichia coli* ATCC 25922 از کلکسیون میکروبی دانشگاه تهران در محیط کشت آگار (TSA (Trypticase)، Muller Hinton broth Merck (soy agar) تهیه شده‌اند. زیرلایه‌های مورد استفاده کاشی‌های بدنه هستند که از شرکت کاشی گلشن خریداری شده است.

روش آزمایش

۱۶/۵ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک غلیظ (۳۷٪) داخل بالن ژوژه ۱۰۰CC ریخته و با افزودن آب مقطر به آن ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک ۲ مولار به دست آمد. پوشش‌دهی کاشی بدنه با تیتانیوم دی‌اکسید: برای تهیه محلول پیش ساز به منظور تولید فیلم تیتانیوم دی‌اکسید، در ابتدا به ۸۵ CC پروپانول ۶ CC نیتريد ایزوپروکساید اضافه کرده و روی همزن مغناطیسی در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد بهم زده شده است. سپس قطره قطره اسید هیدروکلریک ۲ مولار به عنوان کاتالیزور به آن اضافه شد تا pH آن به ۳ برسد. آب موجود در محلول باعث هیدرولیز آرام محلول می‌گردد. به منظور تکمیل این واکنش محلول به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. در نهایت به محلول حاصل تیتانیوم دی‌اکسید با درصد‌های وزنی مختلف ۰/۵ و ۰/۱ اضافه می‌گردد و به مدت ۱۵ ساعت در دمای محیط بهم زده می‌شود.

پوشش‌دهی کاشی با تیتانیوم دی‌اکسید و نیترات نقره: برای تهیه نمونه‌ها با پوشش‌دهی تیتانیوم دی‌اکسید و نیترات نقره همان طور که در بخش قبل ذکر شد پس از افزودن تیتانیوم

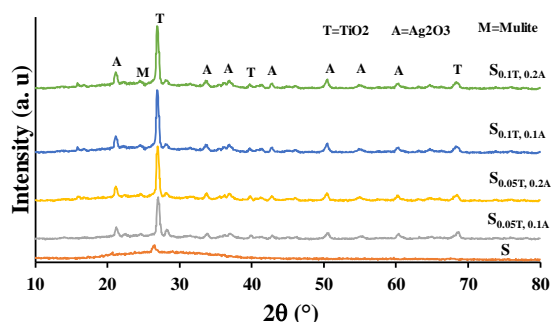
دی‌اکسید، نیترات نقره با درصد‌های وزنی مختلف ۰/۱ و ۰/۲ اضافه می‌گردد و به مدت ۴ ساعت در دمای محیط بهم زده می‌شود.

جدول ۱. نمونه‌های آماده‌شده با درصد‌های مختلف تیتانیوم دی‌اکسید و نیترات نقره

نمونه	تیتانیوم دی‌اکسید (%)	نیترات نقره (%)
S	--	--
S _{0.05T}	۰/۰۵	--
S _{0.05T,0.1A}	۰/۰۵	۰/۱
S _{0.05T,0.2A}	۰/۰۵	۰/۲
S _{0.1T}	۰/۱	--
S _{0.1T,0.1A}	۰/۱	۰/۱
S _{0.1T,0.2A}	۰/۱	۰/۲

در ابتدا نمونه‌های کاشی بدنه با ابعاد ۱۵ mm×۳ mm×۳۰ mm بریده شده و به مدت ۱۵ دقیقه در استن و سپس در الکل به روش اولتراسونیک تمیز شدند. سپس کاشی‌های بدنه در دمای محیط به مدت ۳۰ ثانیه در محلول قرار داده شدند تا فرایند لایه‌نشانی غوطه‌وری آن تکمیل شود. در شکل ۱ شماتیکی از مراحل لایه‌نشانی نشان داده شده است. از نمونه‌های کاشی لایه‌نشانی نشده به عنوان نمونه شاهد به منظور بررسی نتایج استفاده شده است. کدگذاری نمونه‌های تهیه شده با درصد‌های وزنی مختلف تیتانیوم دی‌اکسید و نیترات نقره در جدول ۱ آورده شده است. مشخصات ساختاری نمونه‌های تهیه شده با پراش پرتو ایکس (تابش ، Japan Shimadzu, Cuka 40 kV و EDS مشخص شد. مورفولوژی سطح نمونه‌ها و اندازه دانه‌ها از تصاویر میکروسکوپ روبشی گسیل میدانی (Hitachi S-4100 SEM, FESEM Japan) به دست آمده است. زاویه تماس استاتیک قطره آب مقطر با سطح لایه نازک با استفاده از یک لنز با بزرگنمایی ۱۰۰۰ و یک دوربین دیجیتال (مدل canon-25 مگاپیکسل) به دست آمده است. یک قطره آب مقطر به حجم ۱۰ میلی‌گرم به آرامی بر روی سطح لایه نازک به

$2\theta = 21/85^\circ$ و $34/20^\circ$ می‌باشد که بیانگر پراکندگی خوب ذرات نقره نانوکریستالی در ماتریس است.



شکل ۲. الگوهای پراش پرتو ایکس فیلم نازک با درصد‌های وزنی مختلف TiO_2 و AgNO_3 روی کاشی بدنه.

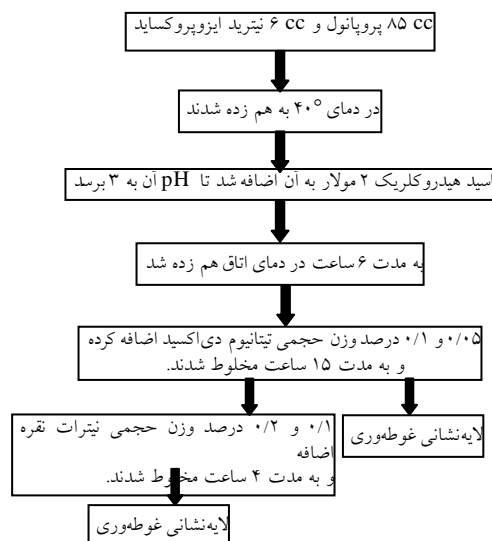
الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه شاهد (S)، ساختار آمورف را نشان می‌دهد. به گونه‌ای که قله‌های تشکیل شده در محدوده $2\theta = 30^\circ - 20^\circ$ مربوط به کوارتز و مولایت قله بسیار پهنی را ایجاد کرده است. نوسانات ایجاد شده در الگوی پراش نیز به دلیل آمورف بودن زیرلایه است. با افزایش مقدار تیتانیوم دی‌اکسید از ۰/۵ به ۰/۱ درصد وزنی (نمونه‌های $S_{0.05T,0.1A}$ و $S_{0.1T,0.1A}$) و ثابت نگه داشتن مقدار نیترات نقره (۰/۱ درصد وزنی) شدت قله در زاویه $2\theta = 27/9^\circ$ مربوط به تیتانیوم دی‌اکسید افزایش یافته است. در حالی که با ۰/۲ درصد وزنی نیترات نقره و افزایش مقدار تیتانیوم دی‌اکسید از ۰/۵ به ۰/۱ درصد وزنی در نمونه‌های $S_{0.05T,0.2A}$ و $S_{0.1T,0.2A}$ شدت قله $2\theta = 27/9^\circ$ مربوط به تیتانیوم دی‌اکسید تغییری نداشته است. بنابراین افزایش مقدار درصد تیتانیوم دی‌اکسید و نیترات نقره به یک مقدار بهینه‌ای نیاز دارد. اگرچه الگوهای پراش پرتو ایکس آنها تغییرات چندانی نداشته است.

۲-۳ بررسی نتایج میکروسکوپ الکترونیکی روبشی

نشر میدانی (FESEM)

شکل ۳ تصاویر FESEM از سطح نمونه‌های پوشش داده شده روی زیرلایه کاشی بدنه و نمونه شاهد را نشان می‌دهد. برای مقایسه بهتر نتایج، تمام تصاویر با بزرگنمایی 200 nm در نظر گرفته شده است. نتایج حاصل از اندازه

آرامی رها شده است. تصویر زاویه تماس با کد نرم افزار ImageJ تجزیه و تحلیل شده است [۲۶] تا خواص آبدوستی لایه‌ها بررسی شود. برای اندازه‌گیری فعالیت ضد میکروبی از روش بررسی زمان کشتن استفاده شده است.

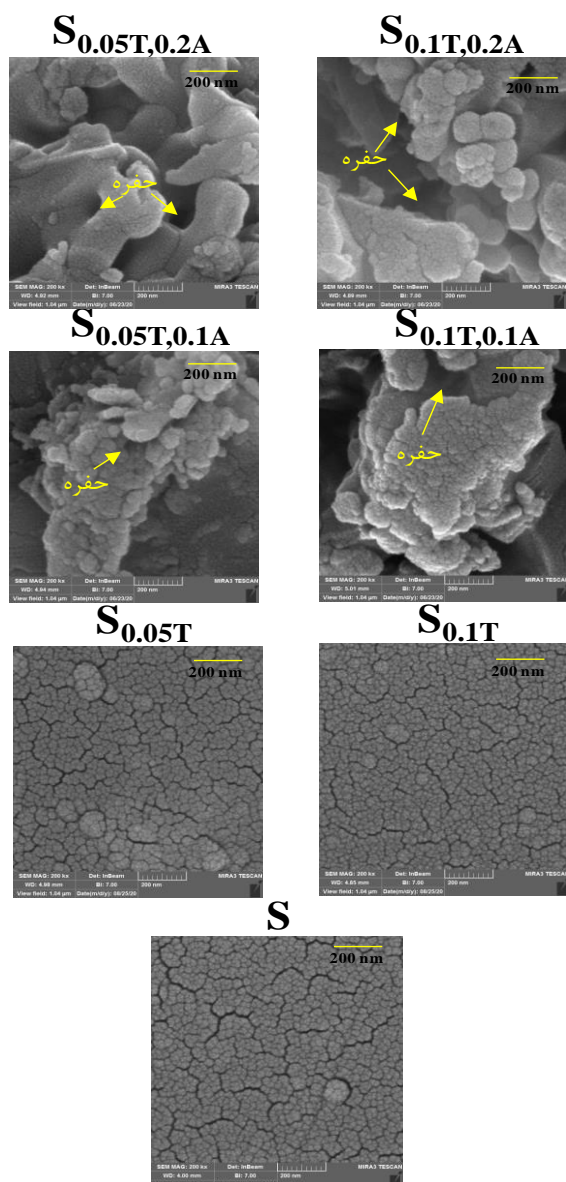


شکل ۱. شماتیک از مراحل لایه‌نشانی.

نتایج و بحث

مشخصات ساختاری

شکل ۲ الگوی‌های XRD نمونه‌های مختلف با درصد‌های وزنی مختلف تیتانیوم دی‌اکسید و نیترات نقره روی زیرلایه‌های کاشی بدنه را نشان می‌دهد. نمونه‌های ساختار بلوری با کارت JCPDS شناسایی شدند. ماکزیمم قله‌های ایجاد شده توسط TiO_2 و Ag_2O_3 و راستای رشد آنها (اندیس‌های میلر) به همراه شماره کارت JCPDS در جدول ۲ آورده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود الگوهای پراش پرتو ایکس همه نمونه‌ها یکسان با ساختار بلورین می‌باشد. در این نمونه‌ها علاوه بر فازهای آناتاز تیتانیوم دی‌اکسید و اکسید نقره، فاز مولایت ناشی از زیرلایه نیز مشاهده می‌شود. در تمام نمونه‌ها رشد اصلی (قله غالب) در زاویه تقریباً $27^\circ \sim 2\theta$ مربوط به تیتانیوم دی‌اکسید در جهت (۱۱۰) ایجاد شده است که فاز روتایل تیتانیوم دی‌اکسید را نشان می‌دهد. زوایای رشد مربوط به Ag_2O_3 $37/02^\circ$ ، $43/81^\circ$ ، $50/57^\circ$ ، $55/30^\circ$ ، $60/80^\circ$



شکل ۳. تصاویر FESEM فیلم نازک با درصدهای وزنی مختلف TiO_2 و AgNO_3 روی کاشی بدنه.

دانه‌ها که از تصاویر FESEM به دست آمده است در جدول ۳ آورده شده است. با پوشش‌دهی TiO_2 روی کاشی بدنه اندازه دانه نمونه‌های $S_{0.05T}$ و $S_{0.1T}$ نسبت به نمونه شاهد S افزایش یافته است؛ اما با افزایش TiO_2 از ۰/۰۵ (نمونه $S_{0.05T}$) به ۰/۱ (نمونه $S_{0.1T}$) اندازه دانه‌ها کاهش یافته است. اضافه کردن نیترات نقره به محلول باعث می‌شود تا اندازه دانه‌ها و زبری سطح افزایش یابد، همچنین نانوذرات به طور غیریکنواخت توزیع یابند.

جدول ۲. ماکزیمم قله‌های پراش پرتو ایکس و شماره کارت‌های

JCPDS				
نمونه	$S_{0.05T,0.1A}$	$S_{0.05T,0.2A}$	$S_{0.1T,0.1A}$	$S_{0.1T,0.2A}$
ماکزیمم قله TiO_2	$27/44^\circ$	$27/91^\circ$	$27/12^\circ$	$27/91^\circ$
اندیس میلر	(۱۱۰)	(۱۱۰)	(۱۱۰)	(۱۱۰)
شماره کارت JCPDS	-۰۷۳-۰۱	-۰۸۸-۰۱	-۰۷۶-۰۱	-۰۸۸-۰۱
ماکزیمم قله Ag_2O_3	$21/85^\circ$	$21/85^\circ$	$21/85^\circ$	$21/85^\circ$
اندیس میلر	(۲۲۰)	(۲۲۰)	(۲۲۰)	(۲۲۰)
شماره کارت JCPDS	-۰۷۷-۰۱	-۰۷۷-۰۱	-۰۷۷-۰۱	-۰۷۷-۰۱
	۱۲۸۹	۱۲۸۹	۱۲۸۹	۱۲۸۹

با مقایسه نمونه‌های $S_{0.05T}$ ، $S_{0.05T,0.1A}$ ، $S_{0.05T,0.2A}$ با اضافه کردن نیترات نقره به نمونه حاوی ۰/۰۵ درصد وزنی TiO_2 حفره‌ها و تخلخل‌ها در سطح افزایش می‌یابد.

جدول ۳. اندازه دانه‌های به دست آمده نمونه‌های مختلف توسط تصاویر FESEM

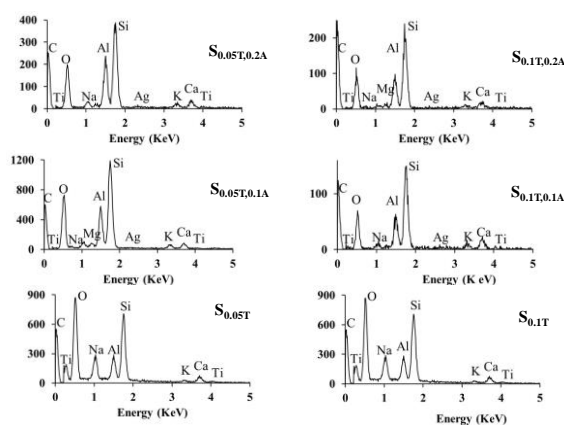
نمونه	$S_{0.1T,0.2A}$	$S_{0.1T,0.1A}$	$S_{0.1T}$	$S_{0.05T,0.2A}$	$S_{0.05T,0.1A}$	$S_{0.05T}$	S
اندازه متوسط دانه (nm)	۳۳/۶۴	۴۳/۶۵	۱۹/۷۹	۲۶/۵۴	۳۵/۱۰	۲۴/۰۳	۱۸/۹۹

درصد وزنی TiO_2 نیز همین کاهش اندازه دانه مشاهده می‌شود.

با مقایسه نمونه‌های $S_{0.05T}$ ، $S_{0.05T,0.1A}$ ، $S_{0.05T,0.2A}$ حاوی ۰/۰۵ درصد وزنی TiO_2 با اضافه کردن نیترات نقره به

با افزایش درصد نیترات نقره به ۰/۲ درصد وزنی (نمونه‌های $S_{0.05T,0.1A}$ و $S_{0.05T,0.2A}$) اندازه دانه‌ها کاهش می‌یابد که در نمونه‌های $S_{0.1T,0.1A}$ و $S_{0.1T,0.2A}$ حاوی ۰/۱

آنالیز کند. در تمام نمونه‌های شکل ۴ مشاهده می‌شود که عنصرهای سیلیکن و آلومینیوم مربوط به زیرلایه و اکسیژن که ناشی از اکسید فلزات می‌باشد بیشترین درصد را داشته است. در نمونه‌های $S_{0.05T,0.1A}$ ، $S_{0.05T,0.2A}$ ، $S_{0.1T,0.1A}$ ، $S_{0.1T,0.2A}$ که ترکیبی از هر دو ماده نیترا نقره و تیتانیوم دی‌اکسید می‌باشد قله‌های ایجاد شده توسط عنصر تیتانیوم و نقره بسیار کوچک می‌باشند. با افزایش مقدار نیترا نقره، قله ایجاد شده توسط عنصر نقره در نتایج EDS درصد بیشتری را نشان می‌دهد. ولی در نمونه‌های $S_{0.05T}$ و $S_{0.1T}$ که فقط از ماده تیتانیوم دی‌اکسید استفاده شده است قله مربوط به عنصر تیتانیوم به وضوح قابل رویت می‌باشد.



s

شکل ۴. نتایج EDS فیلم نازک با درصدهای وزنی مختلف TiO_2 و AgNO_3 روی کاشی بدنه.

زاویه تماس و ترشوندگی

تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان یک نیمه‌رسانا کاربردهای گوناگونی دارد و به طور ذاتی آبدوست می‌باشد. یکی از پارامترهای مهم در تعیین آبگریزی یا آبدوستی مواد، زاویه تماس آب با سطح می‌باشد. اثر اضافه کردن نانومواد تیتانیوم دی‌اکسید و نیترا نقره روی ترشوندگی شامل تغییر حالت آبگریزی به آبدوستی و فوق‌آبدوستی با استفاده از آنالیز زاویه تماس قطرات آب دی‌یونیزه شده روی سطوح بررسی شده است. وقتی زاویه تماس بیشتر از 90° باشد سطح آبگریز است. هنگامی زاویه تماس بین

میزان $0/1$ درصد وزنی اندازه دانه تقریباً $1/46$ برابر افزایش و سپس با افزایش آن به $0/2$ درصد وزنی اندازه دانه‌ها به میزان $0/75$ برابر کاهش می‌یابد. علاوه بر آن، افزودن نیترا نقره موجب می‌شود تا حفره‌های بزرگتری ایجاد شود و در نتیجه تخلخل افزایش یابد.

با مقایسه نمونه‌های $S_{0.1T}$ ، $S_{0.1T,0.1A}$ ، $S_{0.1T,0.2A}$ حاوی $0/1$ درصد وزنی TiO_2 نیز با اضافه کردن نیترا نقره به میزان $0/1$ درصد وزنی اندازه دانه‌ها تقریباً $2/2$ برابر می‌شود و سپس با افزایش آن به $0/2$ درصد وزنی اندازه دانه‌ها به میزان $0/7$ برابر کاهش می‌یابد. با اضافه کردن نیترا نقره و همزدن محلول به مدت ۴ ساعت موجب می‌شود تا نیترا نقره تجزیه شود و یون‌های نقره در مرز دانه‌های تیتانیوم دی‌اکسید قرار گیرند و دانه‌های بزرگتری تولید کنند. با افزایش مقدار نیترا نقره از $0/1$ به $0/2$ درصد وزنی، یون‌های نقره افزایش یافته و با مهاجرت آنها به روی سطح دانه‌های تیتانیوم دی‌اکسید از رشد بیشتر این دانه‌ها جلوگیری می‌شود. علاوه بر آن، افزودن نیترا نقره موجب می‌شود تا حفره‌های بزرگتری ایجاد شود و در نتیجه تخلخل افزایش یابد. یو و همکارانش [۲۷] لایه‌های نازک کامپوزیت Ag-TiO_2 تهیه کردند و نشان دادند که افزایش مقدار نقره، علاوه بر این که موجب افزایش حفره‌ها و اندازه دانه‌ها روی سطح لایه می‌شود زبری سطح نیز افزایش می‌یابد.

نتایج حاصل آنالیز طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS)

شکل ۴ طیف حاصل از آنالیز طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) را نشان می‌دهد. انرژی هر یک از قله‌های نشان داده شده در نمودارها، به یک اتم خاص اختصاص دارد. قله‌های با ارتفاع بیشتر به معنی غلظت بیشتر عنصر مورد نظر در نمونه است. EDS ترکیبات شیمیایی لایه پوشش داده شده روی زیرلایه و زیرلایه را نشان می‌دهد اما به دلیل جذب انرژی پرتو ایکس توسط آشکارساز قادر نیست تا عناصر سبک مانند هیدروژن را

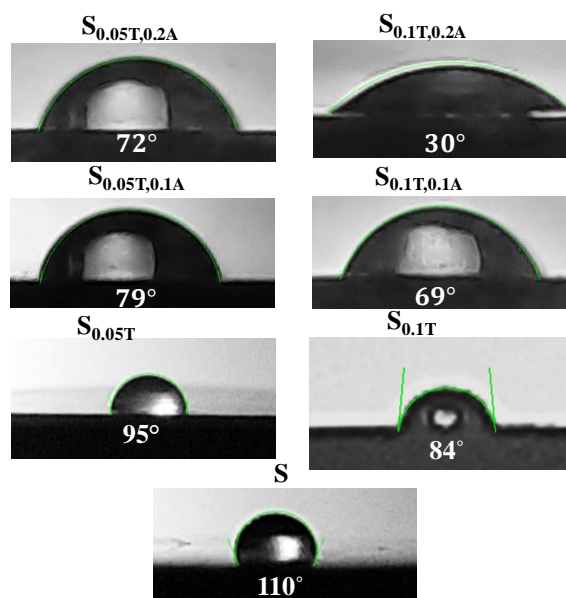
کردن نانوذرات نقره به تیتانیوم دی‌اکسید زاویه تماس قطره آب با سطح کاهش می‌یابد. به گونه‌ای که نمونه $S_{0.05T,0.1A}$ و نمونه $S_{0.1T,0.1A}$ به ترتیب زاویه تماس 79° و 69° دارند. با افزایش نیترات نقره از 0.1 به 0.2 درصد وزنی نیز زاویه تماس کاهش می‌یابد. نمونه $S_{0.05T,0.2A}$ و نمونه $S_{0.1T,0.2A}$ به ترتیب زاویه تماس 72° و 30° دارند که نمونه $S_{0.05T,0.2A}$ آبدوست و نمونه $S_{0.1T,0.2A}$ فوق آبدوست می‌باشد. به عبارتی نانوذرات نقره موجب می‌شود تا زاویه تماس کاهش یافته و رفتار نمونه‌ها از آبدوستی به فوق آبدوستی تغییر یابد. در واقع نقره اثر مهمی روی خواص ترشوندگی دارد [۲۸]. این نتایج مطابق با نتایج یانگ و همکارانش [۲۹] است که نشان دادند اضافه کردن نانوذرات نقره کمتر از ۵ درصد وزنی به تیتانیوم دی‌اکسید موجب کاهش زاویه تماس می‌شود و آبدوستی را افزایش می‌دهد.

فعالیت ضد باکتریایی

برای بررسی فعالیت ضد باکتریایی از روش بررسی زمان کشتن استفاده شده است. روش بررسی زمان کشتن یکی از بهترین روش‌هایی است که برای به دست آوردن اطلاعات مربوط بین دینامیک ضد باکتریایی با گونه‌های باکتری می‌باشد که وابسته به زمان یا غلظت موثر مواد ضد باکتری است. در این روش درصد سلول‌های مرده نسبت به سلول‌های زنده برحسب CFU/ml با استفاده از روش شمارش آگار به دست آمده و سپس با لوله کنترل رشد مقایسه می‌شود. به طور کلی تأثیر باکتری‌کشی با بررسی میزان کشندگی تا ۹۰٪ به مدت یک ساعت و ۲۴ دقیقه به دست می‌آید.

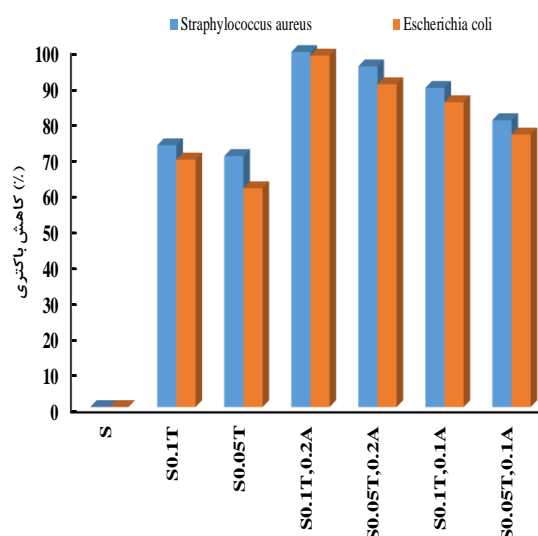
تست باکتریایی بر روی دو نوع باکتری گرم مثبت *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 و باکتری گرم منفی *Escherichia coli* ATCC 25922 با غلظت اولیه 1×10^5 CFU/ml انجام شده است. برای ارزیابی کیفی نتایج تجربی در جدول ۴ ارائه شده است. نتایج نشان

30° تا 90° تغییر کند سطح آبدوست و در صورتی که زاویه تماس کمتر از 30° باشد سطح فوق آبدوست می‌باشد.



شکل ۵. تصاویر زاویه تماس قطره آب با فیلم نازک با درصدهای وزنی مختلف TiO_2 و AgNO_3 روی کاشی بدنه.

رفتار ترشوندگی سطوح آبدوست به ترکیبات شیمیایی و ساختار سطح ماده بستگی دارد. شکل ۵ تصاویر حاصل از زاویه تماس یک قطره آب که یک مایع دوقطبی است با سطح پوشش‌های مختلف تشکیل شده روی زیرلایه کاشی بدنه و نمونه شاهد را نشان می‌دهد. تعیین زاویه تماس با نرم افزار ImageJ به دست آمده است که برای کاهش خطا زاویه تماس پنج نقطه مختلف روی سطح به دست آمده سپس میانگین زاویه‌های تماس در شکل آورده شده است. همان طور که در شکل ۵ نشان داده شده است سطح نمونه شاهد S با زیرلایه کاشی بدنه رفتار آبگریز با زاویه تماس 110° دارد. با اضافه نمودن تیتانیوم دی‌اکسید زاویه تماس نمونه $S_{0.05T}$ و $S_{0.1T}$ کاهش می‌یابد و رفتار آبگریزی به آبدوستی تبدیل می‌شود. با افزایش درصد وزنی تیتانیوم دی‌اکسید از 0.05 به 0.1 درصد وزنی زاویه تماس از 95° به 84° کاهش می‌یابد. همچنین با اضافه



می‌دهد که همه نمونه‌ها می‌توانند از رشد باکتری‌ها جلوگیری کنند. زیرا نیروی محرک پخش یون نقره از بالک به سطح برای پوشش‌هایی با مقادیر نقره بالاتر بیشتر است. شکل ۶ نسبت کاهش باکتری‌ها برای نمونه‌های مختلف توسط دو باکتری گرم مثبت *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 و باکتری گرم منفی *Escherichia coli* ATCC 25922 در زیر نور مرئی نشان می‌دهد.

شکل ۶. نرخ خاصیت ضد باکتریایی نمونه‌های مختلف روی کاشی بدنه توسط دو باکتری مختلف.

جدول ۴. درصد کاهش باکتریایی نمونه‌های مختلف روی کاشی بدنه توسط دو باکتری مختلف

Staphylococcus aureus ATCC 6538							
نمونه	S _{0.1T,0.2A}	S _{0.1T,0.1A}	S _{0.1T}	S _{0.05T,0.2A}	S _{0.05T,0.1A}	S _{0.05T}	S
درصد کاهش	۹۹	۸۹	۷۳	۹۵	۸۰	۷۰	۰
Escherichia coli ATCC 259							
درصد کاهش	۹۸	۸۵	۶۹	۹۰	۷۶	۶۱	۰

۰/۲ درصد وزنی (نمونه‌های S_{0.1T,0.2A} و S_{0.05T,0.2A}) خواص ضد باکتریایی به شدت افزایش می‌یابد. به گونه‌ای که در نمونه S_{0.1T,0.2A} درصد کاهش باکتری‌های *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 به ۹۹٪ و باکتری‌های *Escherichia coli* ATCC 259 به ۹۸٪ می‌رسد. با مقایسه تمام نمونه‌های پوشش داده مطابق جدول ۴ و شکل ۶ مشاهده می‌شود که درصد کاهش باکتری‌های *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 توسط این پوشش‌ها بیشتر از باکتری‌های *Escherichia coli* ATCC 259 می‌باشد. نتایج این پژوهش مطابق نتایج وانگ و همکارانش [۳۰] است که نشان دادند درصد کاهش باکتری‌های *Staphylococcus* توسط کامپوزیت نقره و نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید تحت

با پوشش دادن سطح کاشی بدنه با تیتانیوم دی‌اکسید خواص ضد باکتری افزایش می‌یابد. با افزایش تیتانیوم دی‌اکسید از ۰/۰۵ به ۰/۱ درصد وزنی (نمونه S_{0.05T} و S_{0.1T}) نابودی باکتری‌ها برای هر دو گونه باکتری افزایش یافته است، به گونه‌ای که درصد کاهش باکتری‌های *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 بیشتر از *Escherichia coli* ATCC 259 می‌باشد. همچنین کاشی‌های بدنه پوشش داده شده با نیترات نقره و تیتانیوم دی‌اکسید منجر به نابودی بیشتر باکتری‌ها می‌شوند (نمونه‌های S_{0.1T,0.1A} و S_{0.05T,0.1A}). اگرچه در نمونه‌های کامپوزیت خواص ضد باکتریایی نقره به پخش یون نقره بستگی دارد. همانطور که انتظار می‌رود، پوشش‌های کامپوزیت با بیشترین مقدار نقره بیشترین اثر ضد باکتری را از خود نشان می‌دهند. با افزایش نیترات نقره از ۰/۱ به

5. M. M. Momeni, Y. Ghayeb, M. Davarzadeh, *Single-step electrochemical anodization for synthesis of hierarchical $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ nanotube arrays on titanium foil as a good photoanode for water splitting with visible light*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 739 (2015) 149–155.
6. M.M. Momeni, Y. Ghayeb, *Photoinduced deposition of gold nanoparticles on $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ nanotube films as efficient photoanodes for solar water splitting*, Applied Physics A, 122 (2016) 1-10.
7. F. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena*, Surface science reports, 63 (2008) 515–58.
8. M. M. Momeni, I. Ahadzadeh, *Copper photodeposition on titania nanotube arrays and study of their optical and photocatalytic properties*, Materials Research Innovations, 20 (2016) 44–50.
9. M. M. Momeni, Y. Ghayeb, *Preparation of cobalt coated TiO_2 and $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ nanotube films via photo-assisted deposition with enhanced photocatalytic activity under visible light illumination*, Ceramics International, 42 (2016) 7014–7022.
10. M. C. Hidalgo, S. Sakthivel, D. Bahnemann, *Highly photoactive and stable TiO_2 coatings on sintered glass*, Applied Catalysis A: General, 277 (2004) 183–189.
11. M. M. Momeni, Z. Nazari, *Preparation of TiO_2 and $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ nanotubes decorated with PbO nanoparticles by chemical bath deposition process: a stable and efficient photo catalyst*, Ceramics International, 42 (2016) 8691–8697.
12. K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, *TiO_2 photocatalysis: a historical overview and future prospects*, Japanese journal of applied physics, 44 (2005) 8269–8285.
13. K. Sunada, T. Watanabe, K. J. Hashimoto, *Studies on photokilling of bacteria on TiO_2 thin film*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 156 (2003) 227–233.
14. D. M. Blake, P. C. Maness, Z. Huang, E. J. Wolfrum, J. Huang, *Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells*, Separation and purification methods, 28 (1999) 1–50.

نور مرئی و نور زنون نسبت به *Escherichia coli* بیشتر است.

نتیجه‌گیری

فیلم‌های TiO_2 و Ag-TiO_2 به روش سل-ژل و غوطه‌وری بر روی کاشی‌های بدنه تهیه شدند. رفتار ترشوندگی پوشش‌ها با اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب با سطح تماس فیلم‌ها به دست آمد. با افزایش تیتانیوم دی‌اکسید از ۸۴° به $۰/۰۵$ درصد وزنی زاویه تماس از ۹۵° به ۸۴° کاهش می‌یابد. همچنین با اضافه کردن نانوذرات نقره به تیتانیوم دی‌اکسید زاویه تماس قطره آب با سطح کاهش می‌یابد و رفتار نمونه‌ها از آبدوستی به فوق آبدوستی تغییر می‌یابد. خواص ضدباکتریایی نمونه‌ها با مقادیر مختلف نقره و تیتانیوم دی‌اکسید توسط دو باکتری گرم مثبت *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 و باکتری گرم منفی *Escherichia coli* ATCC 25922 تحت نور مرئی بررسی شدند. نتایج نشان داد که درصد کاهش باکتری‌های *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 توسط این پوشش‌ها بیشتر از باکتری‌های *Escherichia coli* ATCC 25922 می‌باشد.

مراجع

1. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog, Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Progress in solid state chemistry, 32 (2004) 33–177.
2. X. B. Chen, S. S. Mao, *Nanostructured titanium dioxide materials: properties, preparation and applications*, Chemical Reviews, 107 (2007) 2891–2959.
3. M. M. Momeni, I. Ahadzadeh, A. Rahmati, *Nitrogen, carbon and iron multiple-co doped titanium dioxide nanotubes as a new high-performance photo catalyst*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 27 (2016) 8646–8653.
4. R. Dastjerdi, M. Montazer, *A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: focus on anti-microbial properties*, Colloids and surfaces B: Biointerfaces, 79 (2010) 5–18.

- application*, Nanotechnology, 22 (2011), 115603.
25. S. Q. Sun, B. Sun, W. Zhang, D. Wang, *Preparation and antibacterial activity of Ag-TiO₂ composite film by liquid phase deposition (LPD) method*, Bulletin of Materials Science, 31 (2008) 61-66.
26. A. F. Stalder, G. Kulik, D. Sage, L. Barbieri, P. Hoffmann, *A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles*, Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 286 (2006) 92-103.
27. B. Yu, K. M. Leung, Q. Guo, W. M. Lau, J. Yang, *Synthesis of Ag-TiO₂ composite nano thin film for antimicrobial application*, Nanotechnology, 22 (2011) 115603.
28. F. Meng, Z. Sun, *A mechanism for enhanced hydrophilicity of silver nanoparticles modified TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering*, Applied Surface Science, 255 (2009) 6715-6720.
29. X. Wang, X. Hou, W. Luan, D. Li, K. Yao, *The antibacterial and hydrophilic properties of silver-doped TiO₂ thin films using sol-gel method*, Applied surface science, 258 (2012) 8241-8246.
30. R. M. Wang, B. Y. Wang, Y. F. He, W. H. Lv, J. F. Wang, *Preparation of composited Nano-TiO₂ and its application on antimicrobial and self-cleaning coatings*, Polymers for Advanced Technologies, 21 (2010) 331-336.
15. T. Nonami, H. Hase, K. Funakoshi, *Apatite-coated titanium dioxide photocatalyst for air purification*, Catalysis Today, 96 (2004) 113-118.
16. K. Sunda, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts*, Environmental science & technology, 32 (1998) 726-728.
17. G. Zhu, Z. Sun, P. Hui, W. Chen, X. Jiang, *Composite Film with Antibacterial Gold Nanoparticles and Silk Fibroin for Treating Multidrug-Resistant E. coli-Infected Wounds*, ACS Biomaterials Science & Engineering. 2020.
18. G. Durgadevi, A. Samikannu, M. Chandran, M. R. Kuppusamy, K. Dinakaran, *Synthesis and characterization of CdS nanoparticle anchored Silica-Titania mixed Oxide mesoporous particles: Efficient photocatalyst for discoloration of textile effluent*, International Journal of Nano Dimension, 10 (2019) 272-280.
19. J. Singh, N. Tripathi, S. Mohapatra, *Synthesis of Ag-TiO₂ hybrid nanoparticles with enhanced photocatalytic activity by a facile wet chemical method*, Nano-Structures & Nano-Objects, 18 (2019) 100266.
20. F. Forato, S. Talebzadeh, N. Rousseau, J. Y. Mevellec, B. Bujoli, D. A. Knight, B. Humbert, *Functionalized core-shell Ag@TiO₂ nanoparticles for enhanced Raman spectroscopy: a sensitive detection method for Cu (ii) ions*, Physical Chemistry Chemical Physics, 21(2019) 3066-3072.
21. A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. M. Cox, *Principles of Biochemistry*, 2nd edn (New York: Worth) 1993.
22. Q. L. Feng, J. Wu, G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. N. Kim, J. O. Kim, *A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus*, Journal of biomedical materials research, 52 (2000) 662-668.
23. K. Page, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, M. Wilson, S. L. Savin, A. V. Chadwick, *Titania and silver-titania composite films on glass—potent antimicrobial coatings*, Journal of materials chemistry, 17 (2007) 95-104.
24. B. Yu, K. M. Leung, Q. Guo, W. M. Lau, J. Yang, *Synthesis of Ag-TiO₂ composite nano thin film for antimicrobial*