

سنتز و بررسی خواص مواد پوششی آبگریز بر پایه‌ی ترکیبات آلکوکسی سیلان

جمال داورپناه^{۱*}، صدرا سلیمان خانی^۱، اسماعیل سلیمانی نژاد^۲، سمیه الهی^۲

^۱اهواز، جهاد دانشگاهی خوزستان، پژوهشکده تکنولوژی تولید، گروه شیمی

^۲گروه مهندسی شیمی، واحد آبادان، دانشگاه آزاد اسلامی، آبادان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۴/۰۷

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۳/۰۹

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۷/۱۳

چکیده

به تازگی روش‌های گوناگونی جهت ساخت سطوح آبگریز از قبیل جامد کردن واکس، لیتوگرافی، نشست الکتروشیمیایی، هیدروترمال و سل-ژل مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در میان این روش‌ها سل-ژل که پایه و اساس آن واکنش‌های شیمیایی در محلول است امکان مهندسی سطح را برای پژوهشگر فراهم می‌کند. در این پژوهش یک روش مشتق شده از سل-ژل برای پوشش دهی بستر بتن به کمک لایه نازکی از محلول مبتنی بر سیلیکاتی سنتز شده ارائه شده است. در این روش، ترکیب تترااتیل اورتوسیلیکات به عنوان پیشماده، اکتیل تری اتوکسی سیلان که دارای گروه آلکیل بزرگی است، به عنوان عامل اصلاح کننده سطح، اتانول و متانول به عنوان حلال استفاده شده است. در این تحقیق اثر مقدار عامل اصلاح کننده بر روی خواص آبگریزی سطح مورد بررسی قرار گرفت. ساختار و مورفولوژی محلول‌های سنتز شده توسط طیف سنجی مادون قرمز و تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی توصیف شدند. همچنین زاویه تماس آب، که بیانگر مقدار آبگریزی سطح است در نسبت‌های گوناگون از عامل اصلاح کننده اندازه‌گیری شد. زاویه تماس قطره آب با سطح بتن آبگریز شده با استفاده از این مواد در حدود ۱۴۱ درجه تعیین شد. همچنین آزمون غوطه‌وری و میزان جذب آب برای نمونه‌های بتنی تهیه شده انجام گرفت که برای بتن شاهد مقدار جذب آب در مدت زمان ۲۴ ساعت برابر ۲۵ گرم بدست آمد در حالی که میزان جذب آب برای بتن آبگریز شده تا ۹ گرم کاهش پیدا نموده است. در آزمون دیگری به منظور بررسی اثر محلول سنتز شده بر روی نمونه‌های حقیقی، اثر آبگریزی و به دنبال آن خودتمیزشوندگی بر روی نمونه‌هایی از بتن و آجر با موفقیت انجام گرفته است. با توجه به نتایج این پژوهش محلول آبگریز کننده حاصل می‌تواند به خوبی موجب آبگریزی نمونه‌های بتن، سنگ، آجر و هر بستر یا سوبسترای مبتنی بر سیلیکا گردد. این محلول سنتز شده می‌تواند با ایجاد زاویه قطره آب تا ۱۴۱ درجه موجب آبگریزی این سطوح و ضمن محافظت، سبب ایجاد اثر خودتمیزشوندگی گردد.

کلمات کلیدی: نانو پوشش، خودتمیزشونده، آبگریز، سل-ژل، سیلیکا، زاویه تماس، بتن.

۱- مقدمه

در پوشش‌های آبگریز به واسطه تشکیل قطرات کروی شکل و در پوشش‌های آبدوست از طریق تشکیل لایه‌های نازک آب روی سطح، آلودگی‌ها از سطح زدوده می‌شوند. آبدوست یا آبگریز بودن سطح به زاویه تماس قطره آب با سطح بستگی دارد. زاویه تماس در فصل مشترک سه فاز جامد و مایع و گاز در محل تماس قطره مایع با سطح جامد تشکیل می‌شود. به طور کلی، اگر زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه باشد، سطح را آبدوست می‌گویند، در حالی که اگر این زاویه بیشتر از ۹۰ درجه باشد، سطح را آبگریز می‌نامند. سطوح با زاویه تماس نزدیک به صفر درجه، فوق‌آبدوست و سطوح با زاویه تماس بیشتر از ۱۵۰ درجه

فوق آبریز نام دارند. سطوح آبریز دارای انرژی سطحی بسیار پایین هستند، در حالی که انرژی سطحی سطوح آبدوست بسیار بالاست. استفاده از فناوری نانو و بروز خواص متفاوت در ابعاد نانومتری دستیابی به سطوح فوق آبریز و فوق آبدوست را ممکن کرده است [۱].

تاکنون روش های فیزیکی و شیمیایی مختلفی به منظور آبریز شدن سطوح از طریق افزایش زبری سطح و تغییر شیمیایی سطح از قبیل جامد کردن واکس^۱، لیتوگرافی^۲، نشست الکتروشیمیایی^۳، هیدروترمال و سل-ژل^۴ ارائه شده است که در حال حاضر کارآمدترین آن ها روش سل-ژل است. از این روش های فیزیکی و شیمیایی متنوع جهت تهیه پوشش ها و رنگ های آبریز خودتمیزشونده با استفاده از ترکیبات شیمیایی مختلفی از قبیل آمین ها، اسیدهای آلی و آلکیل سیلان های عامل دار بهره برده شده است. همچنین از فرآیندهای مختلف پوشش دهی از قبیل اسپری کردن، پوشش دهی چرخشی و یا غوطه وری در محلول حاوی نانو ذرات آبریز می توان استفاده کرد [۲].

پوشش ها و رنگ های ضد آب دسته ای از پوشش های محافظتی هستند که به منظور افزایش دوام قطعات و کاهش هزینه ها دارای کاربردهای وسیع در صنایع مختلف می باشند. این پوشش ها و رنگ های نانو ساختار خودتمیزشونده مبتنی بر سیلیس، قابلیت استفاده بر روی سطح مواد مختلف را دارند. نانوذرات سیلیکا متداول ترین ماده ی مورد استفاده در پوشش های آبریز است که کاربرد بیشتری نسبت به سایر اکسیدهای فلزی دارد. با قرار گرفتن این نانوذرات در بستر پلیمری مناسب و عاملدار کردن سطح این ذرات، خاصیت آبریزی مناسبی ایجاد می شود [۳-۵]. در نگاه کلی سطوح مختلفی که قابلیت اعمال این گونه پوشش ها بر روی آنها وجود دارد به چند دسته از قبیل انواع سنگ، آجر، بتن، چوب، پارچه، الیاف، کاغذ، شیشه و سطوح فلزی تقسیم می شوند؛ هر چند به لحاظ فنی معمولاً سطوح مختلف را بر اساس میزان قابلیت جذب محلول تقسیم بندی می نمایند [۶-۱۴].

نحوه اعمال پوشش های خودتمیزشونده بر روی سطوح، بسته به نوع پوشش و نوع سطح بسیار متفاوت است. به طوری که این پوشش ها را می توان در هنگام ساخت و یا سنتز بر روی سطوح نشانده، یا اینکه بعد از اتمام فرآیند ساخت و حتی بعد از نصب شدن این سطوح، می توان این مواد را بر روی آن ها از طرقی مانند اسپری اعمال نمود [۲].

فرآیند سل-ژل شامل هیدرولیز و پلیمریزاسیون تراکمی الکوکسیدهای فلزی است. الکوکسید فلزی دارای فرمول $M(OR)_x$ است که در آن یک یون الکوکسید و یک پایه الکلی وجود دارد. سنتز طی فرآیند سل-ژل، شامل واکنش مواد فلزی (فلز، هیدروکسید فلزی، اکسید فلز یا هالید فلز) با یک الکل است. الکوکسیدهای فلزی به سرعت هیدرولیز می گردند و در مرحله

¹ Wax Solidification

² Lithography

³ Electrochemical Deposition

⁴ Sol-gel

هیدرولیز، یک الکوکسید با یک گروه هیدروکسید جایگزین می‌شود که از آن یک الکل آزاد شکل می‌گیرد. سل هیدرولیز شده می‌تواند واکنش داده و پلیمریزاسیون رخ دهد. این واکنش‌ها منجر به تشکیل ژل می‌گردند. سل شامل ذرات کلوئیدی پراکنده‌ای با ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر در محلول است. نیروهای موجود بین ذرات از نوع نیروهای کوتاه‌برد مانند جاذبه واندروالسی و بارهای الکتریکی سطحی است که وجود این نیروهای ضعیف، منجر به حرکت کاتوره‌ای ذرات در محلول می‌شود، بنابراین ذرات معلق می‌مانند. ژل نیز یک شبکه جامد سه‌بعدی و به‌هم‌پیوسته، که دارای منافذی با ابعاد زیر یک میکرومتر و زنجیره‌های پلیمری با طول متوسط بزرگ‌تر از یک میکرومتر است [۱۵-۱۸].

در دهه ۱۹۶۰، مطالعاتی که به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بر روی برگ نیلوفر آبی انجام گرفت نشان داد سطوحی که کاملاً از نظر ماکروسکوپی صاف به‌نظر می‌رسند در مقیاس میکروسکوپی زبر هستند. فصل مشترک بین هوا و آب در یک قطره که بر روی سطح قرار گرفته است افزایش پیدا می‌کند و نیروی موئینگی بین قطره و سطح شدیداً کم می‌شود. بنابراین، قطره آب شکل کروی به خود می‌گیرد و به‌راحتی جریان پیدا می‌کند [۱۹، ۲۰]. در سال ۲۰۰۰ آکرا فوجیشیما^۱ و همکارانش تیغ‌های پزشکی از جنس سلیسیم را با استفاده از پوشش فیلم نازکی از دی‌اکسید تیتانیوم تهیه نمودند. این پوشش به دلیل حضور دی‌اکسید تیتانیوم با استفاده از خاصیت فتوکاتالیستی موجب خودتمیزشوندگی و ضدعفونی خودبخودی سطح می‌گردد [۲۱]. در سال ۲۰۰۵ رینر فورسترن^۲ و ویلیام بارتولوت پژوهش‌های مختلفی بر روی خاصیت خیس شدن و خودتمیزشوندگی مربوط به سطوح فوق‌آبگریز مصنوعی انجام دادند. مبنای آبگریزی این سطوح تهیه سطوح سیلیسی با زبری بالا است [۲۲]. محققان کانادایی در سال ۲۰۰۶ با استفاده از نانودانه‌های پلیمری موفق به ساخت نانوپوششی شفاف شدند که آبگریز و روغن‌گریز است. روش‌هایی که پیش از این ارائه شده است به شکلی بوده که محصول نهایی قابل استفاده در همه حوزه‌ها نیست که دلیل این امر شفاف نبودن پوشش است. فلئور دارای خواص مناسب برای استفاده در پوشش نهایی در تمامی حوزه‌ها است اما به دلیل قیمت بالا و خطرات زیست محیطی استفاده از آن با محدودیت‌هایی روبرو است [۲۳].

در سال ۲۰۱۱ هیتوشی اوگیهارا^۳ و همکاران یک روش ساده جهت تهیه کاغذ فوق‌آبگریز از طریق اسپری کردن نانوذرات آبگریز سیلیکا ارائه دادند. اساس این روش تهیه سوسپانسیون الکلی از نانوذرات SiO_2 است [۲۴]. در سال ۲۰۱۴ شوانگ کای^۴ و همکارانش پوشش‌های ضدانعکاس آبگریز حاصل از فرآیند سل-ژل را با ضریب شکست پایین بر پایه کاتالیزور دو مرحله‌ای اسید/باز فراهم کردند. ذرات حاصل با مکانیزم هسته-پوسته رشد می‌کنند و محلول هیبریدی به دست آمده از نقطه نظر رابطه

¹ Akira Fujishima

² Reiner Fürstner

³ Hitoshi Ogihara

⁴ Shuang Cai

بین میکروساختار سیلیکا و پوشش‌های شفاف خودتمیزشونده بررسی شده است [۲۵]. در سال ۲۰۱۷ ژیاو و هوانگ^۱ و همکارانش پوشش‌های مبتنی بر SiO_2 شفاف با خاصیت آبریزی و قابلیت خودتمیزشوندگی را بر روی سوبسترای پلی(متیل متاکریلات) از طریق سنتز یک مرحله‌ای سل-ژل فراهم کردند. بیشترین مقدار شفافیت نسبت به سوبسترای اولیه ۹۹/۹٪ بود و زاویه تماس در حدود ۱۲۵ درجه گزارش شده است [۲۶]. در سال ۲۰۱۷ هونگ ژونگ^۲ و همکارانش پوشش ادغام شده‌ای از اکسید تیتانیوم و سلیسیم با قابلیت فوق آبدوستی به منظور پوشش دهی و جلوگیری از الودگی سلول‌های خورشیدی تهیه کردند. زاویه تماس آب کمتر از ۵ درجه بدست آمد. این سطوح همچنین در کنار آبدوستی بالا می‌توانند به واسطه وجود اکسید تیتانیوم از طریق نور خورشید آلودگی‌های سطح را تجزیه کنند [۲۷].

عوامل آبریز کننده که اکثراً مبتنی بر سیلیکا هستند می‌توانند به طور شیمیایی با سطح بتن پیوند برقرار کنند. در حال حاضر بیشترین استفاده از سیلان‌ها، سیلوکسان‌های اولیگومری^۳ و مخلوطی از این دو ترکیب‌اند. سیلان‌ها و سیلوکسان‌ها و دیگر گونه‌های مشابه با نفوذ به درون منافذ بتن، یک لایه آبریز را می‌سازند که موجب جلوگیری از نفوذ آب به صورت مایع (که می‌تواند شامل یون کلر هم باشد) می‌گردد، اما در عین حال به بخار آب اجازه ورود و خروج می‌دهد و در واقع به اصطلاح به بتن بصورت آزادانه اجازه "تنفس" می‌دهد [۲۸، ۲۹].

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) با فرمول مولکولی $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ از شرکت سیگما-آلدریج تهیه گردید و به عنوان پیش‌ماده و هسته اصلی تشکیل دهنده نانوذرات سیلیکا در سنتز به روش سل-ژل مورد استفاده قرار گرفت. وزن مولکولی آن ۲۰۸/۳۳ گرم بر مول است. اکتیل تری اتوکسی سیلان (OTES) با فرمول مولکولی $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شد و دارای چگالی ۰/۸۸ گرم بر میلی‌لیتر است. استیک اسید گلاسیال با درصد خلوص ۹۹/۵ درصد و چگالی ۱/۰۵ گرم بر میلی‌لیتر تهیه شده است. از اتانول (EtOH) به‌عنوان عامل الکلیز و دیسپرس کننده استفاده شد. این ماده از شرکت مرک تهیه گردید. تریتون ایکس-۱۰۰ یک مایع ویسکوز بدون رنگ با جرم مولکولی ۶۴۷ گرم بر مول از شرکت سیگما-آلدریج تهیه گردید. از اپی کلروهیدرین^۴ به‌عنوان عامل شبکه‌ای کننده استفاده شد. به منظور تهیه آزمون‌های بتنی ۱۰۰ میلی‌لیتری از سیمان پرتلند تیپ ۲ که طبق تعریف نوعی سیمان است که از پودر کردن کلینکری^۵ که عمدتاً از اکسیدهای سیلیسی، آلومینیومی و آهنی که عامل تشکیل ترکیبات سیلیکاتی و آلومیناتی سیمان پرتلند می‌باشند، استفاده شد. برای تهیه

¹ Xiaoxu Huang

² Hong Zhong

³ Siloxanes Oligomerics

⁴ Propanol

⁵ Clinker

محلول هیدروکلریک اسید ۱ مولار، مقدار ۴/۱۷ میلی‌لیتر از HCl غلیظ ۳۷٪ وزنی به یک بالن حجم‌سنجی ۵۰ میلی‌لیتری منتقل و با آب مقطر به حجم رسانده شد.

۲-۲- تجهیزات

در این پژوهش برای اندازه‌گیری زاویه تماس از دستگاه Dataphysics مدل OCA 15 plus، جهت بررسی ریز ساختار سطح از میکروسکوپ الکترونی عبوری شرکت Hitachi ژاپن مدل S-4160، بررسی ساختارها از طیف سنجی مادون قرمز مدل Perkin Elmer Spectrum version 10.03.06، برای بررسی های توپوگرافی و زبری سطحی در مقیاس های کوچک از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل FemtoScan ساخت کشور روسیه استفاده گردید.

۲-۳- سنتز محلول آبریز کننده

جهت به دست آوردن محلول کلئیدی شامل نانوذرات مبتنی بر سیلیس عامل‌دار که این قابلیت را داشته باشد که بتوان آن را به سادگی در پوشش دهی سطوح مختلف از طریق اسپری، پوشش دهی چرخشی و یا غوطه وری اعمال کرد از فرآیند سل-ژل استفاده شد.

برای این منظور، ۱ میلی‌لیتر تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS)، ۵ میلی‌لیتر اتانول و ۵ میلی‌لیتر پروپانول به‌علاوه ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر که pH آن توسط مقدار مناسبی از محلول هیدروکلریک اسید ۱ مولار (به عنوان کاتالیست اسیدی) بر روی ۲ تنظیم شده بود به یک بشر ۵۰ میلی‌لیتری اضافه شد؛ سپس یک مگنت تمیز به بشر اضافه و درب بشر به‌وسیله پارافیلیم پوشانده و در حمام آب با دمای 60 °C به مدت ۹۰ دقیقه قرار داده شد. درنهایت، به منظور عامل‌دار کردن و ایجاد خاصیت آبریزی نانوذرات SiO₂ به محلول کلئیدی آن در حین انجام واکنش، مقادیر متفاوتی از اکتیل تری اتوکسی سیلان (OTES) اضافه شد و محلول به مدت ۱۸۰ دقیقه تحت واکنش قرار گرفت. محلول کلئیدی نانوذرات سیلیس عامل‌دار شده بلافاصله قابل استفاده بر روی سطوح مورد نظر جهت آبریز نمودن و بررسی خاصیت خودتمیزشوندگی است. همچنین به منظور پایداری و ماندگاری طولانی محلول سنتز شده مقدار ۰/۱ میلی‌لیتر تریتون ایکس-۱۰۰ با غلظت ۵٪ حجمی-حجمی به عنوان سورفکتانت و مقدار ۰/۳ میلی‌لیتر استیک اسید گلاسیال پس از انجام تست‌های مربوط به شناسایی ساختار (به منظور عدم تداخل)، به آن اضافه گردید.

۲-۴- آزمون‌های انجام‌شده

۲-۴-۱- آزمون طیف سنجی فروسرخ

طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) برای بررسی اثر حلال روی سازوکار واکنش مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور نمونه‌های مایع بر روی قرص KBr که با استفاده از یک پرس دستی به شکل قرص در آمدند، قرار داده شدند.

۲-۴-۲- آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس (CA)

با استفاده از سیستم اندازه‌گیری زاویه تماس می‌توان میزان آبدوستی، آبریزی، اثرات فوتوکاتالیستی و خواص خودتمیز شونده‌ی سطح را بررسی کرد. اندازه‌گیری زاویه تماس صرفاً با قطره آب (با حجم ۴ میکرولیتر) توسط سیستمی مجهز به یک دوربین CCD با قابلیت عکس‌برداری از قطره و دارای نرم افزار سنجش زاویه تماس قطره با سطح مورد نظر انجام می‌شود. برای این منظور نمونه‌هایی از قالب بتنی در ابعاد ۵ در ۵ سانتی‌متر با پوشش آبریز و بدون پوشش آبریز (به عنوان شاهد) مورد مطالعه قرار گرفت.

۲-۴-۳- آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) از آن دسته از میکروسکوپ‌هایی می‌باشد که با اسکن کردن سطح تصاویر، اطلاعات مورد نیاز را می‌دهد. این دستگاه بیشتر برای بررسی‌های توپوگرافی، زبری سطحی (در مقیاس‌های کوچک) و بررسی‌های فازی سطحی به کار می‌رود. البته علاوه بر موارد ذکر شده کاربردهای دیگری در زمینه مایعات، خواص مغناطیسی، خواص الکتریکی و لیتوگرافی نیز دارد. در این تست یک نمونه قالب بتنی ۵ در ۱۰ سانتی‌متر با ارتفاع یک سانتی‌متر با دو ناحیه آبریز و یک قسمت شاهد تهیه شد.

آنالیز تصاویر توپوگرافی سطح نمونه‌های بتن تهیه شده حاصل از AFM با استفاده از نرم‌افزار Image Plus نسخه ۲/۹ که یک نرم‌افزار اختصاصی تجزیه و تحلیل تصاویر AFM است، انجام گرفت. با استفاده از این نرم‌افزار زبری جذر میانگین مربع^۱ (RMS) یا R_q سطح بتن، به عنوان انحراف استاندارد ارتفاع (Z) بر روی مساحت تعریف می‌شود که محاسبه مقدار آن از رابطه ۱ حاصل می‌گردد:

$$R_q = \sqrt{\sum (z_i - z_{ave})^2 / N} \quad \text{رابطه (۱)}$$

که در آن z_{ave} برابر با میانگین مقادیر Z در مساحت داده شده، z_i برابر مقدار Z برای هر نقطه، و N برابر تعداد نقاط در مساحت مورد نظر است.

۲-۴-۴- آزمون جذب آب

آزمایش تعیین جذب آب حجمی هر مخلوط با الگوبرداری از استاندارد ASTM C642 بر روی نمونه‌های مکعبی ۱۰۰ میلی‌لیتری انجام گرفت. ابتدا وزن اولیه نمونه‌ها به صورت کاملاً خشک اندازه‌گیری شد. سپس نمونه‌های خشک‌شده در ظرف آب به نحوی غوطه‌ور شدند که سطح آب 5 ± 25 میلی‌لیتر بالاتر از سطح نمونه‌ها قرار گرفت. نمونه‌ها به مدت ۹۶ ساعت (۴ روز) در ظرف آب قرار داده شدند و هر ۲۴ ساعت از آب خارج شده و توسط یک پارچه آب سطحی آن‌ها پاک شده و سپس

^۱ Root Mean Square Rousphness

توزین گشتند. به این ترتیب با داشتن وزن آزمون در حالت خشک و وزن آزمون پس از غوطه‌وری میزان جذب آب بر حسب گرم آب جذب شده با توجه به رابطه ۲ به دست می‌آید.

$$I = m_i - m_0 \quad \text{رابطه (۲)}$$

که I میزان آب جذب شده هنگام غوطه‌وری بر حسب گرم و m_0 و m_i به ترتیب وزن آزمون‌ها در حالت خشک و پس از غوطه‌وری بر حسب گرم است.

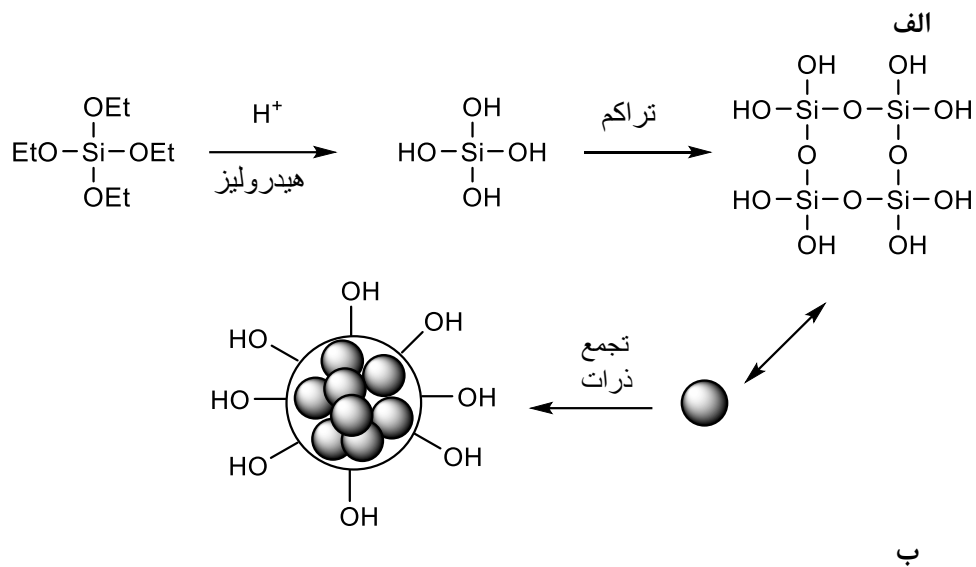
۳- نتایج و بحث

شرایط واکنش و ترکیب شیمیایی محلول تهیه شده از واکنشگرهای HCl و H_2O , $EtOH$, $Propanol$, $OTES$, $TEOS$ در جدول به صورت فهرست وار مطرح شده‌اند. نمونه‌های $S1$, $S2$, $S3$, $S4$ و $S5$ دارای نسبت‌های مختلفی از $OTES$ است که به منظور بررسی خواص آگریزی در سنتزهای شیمیایی به کار رفته است.

جدول ۱. شرایط واکنش و نسبت متفاوت محلول تهیه شده از واکنشگرهای HCl و H_2O , $EtOH$, $Propanol$, $OTES$, $TEOS$

دمای (°C)	CH_3COOH (ml) گلاسیال	pH	H_2O (ml)	Propanol (ml)	EtOH (ml)	(ml) OTES	(ml) TEOS	نمونه
-	-	-	-	-	-	-	-	S (شاهد)
۶۰	۰٫۳	۲	۱۰	۵	۵	۰	۱	S1
۶۰	۰٫۳	۲	۱۰	۵	۵	۰٫۵	۱	S2
۶۰	۰٫۳	۲	۱۰	۵	۵	۱	۱	S3
۶۰	۰٫۳	۲	۱۰	۵	۵	۱٫۵	۱	S4

مکانیزم مطرح شده برای فرآیند سل-ژل مربوط به سنتز محلول آگریز در محیط اسیدی در شکل ۱ نشان داده شده است. تترااتوکسی سیلان ($TEOS$) یک سیلیکون آلوکسید بوده و شامل چهار گروه اتوکسی قابل هیدرولیز است که در تماس با آب، تحت هیدرولیز قرار گرفته و منجر به تشکیل اورتو سیلیسیک اسید $Si(OH)_4$ می‌شود. گروه‌های سیلانول پس از آن، تحت تراکم درون مولکولی شبکه‌های متخلخل SiO_2 را به وجود می‌آورند که مکانیزم آن در شکل ۲-الف نشان داده شده است. در نهایت به منظور عامل‌دار کردن و ایجاد خاصیت آگریزی نانوذرات SiO_2 به محلول کلئیدی آن در حین انجام واکنش اکتیل تری اتوکسی سیلان ($OTES$) اضافه شد و محلول طبق مکانیزم مطرح شده در شکل ۲-ب تحت واکنش قرار گرفت.



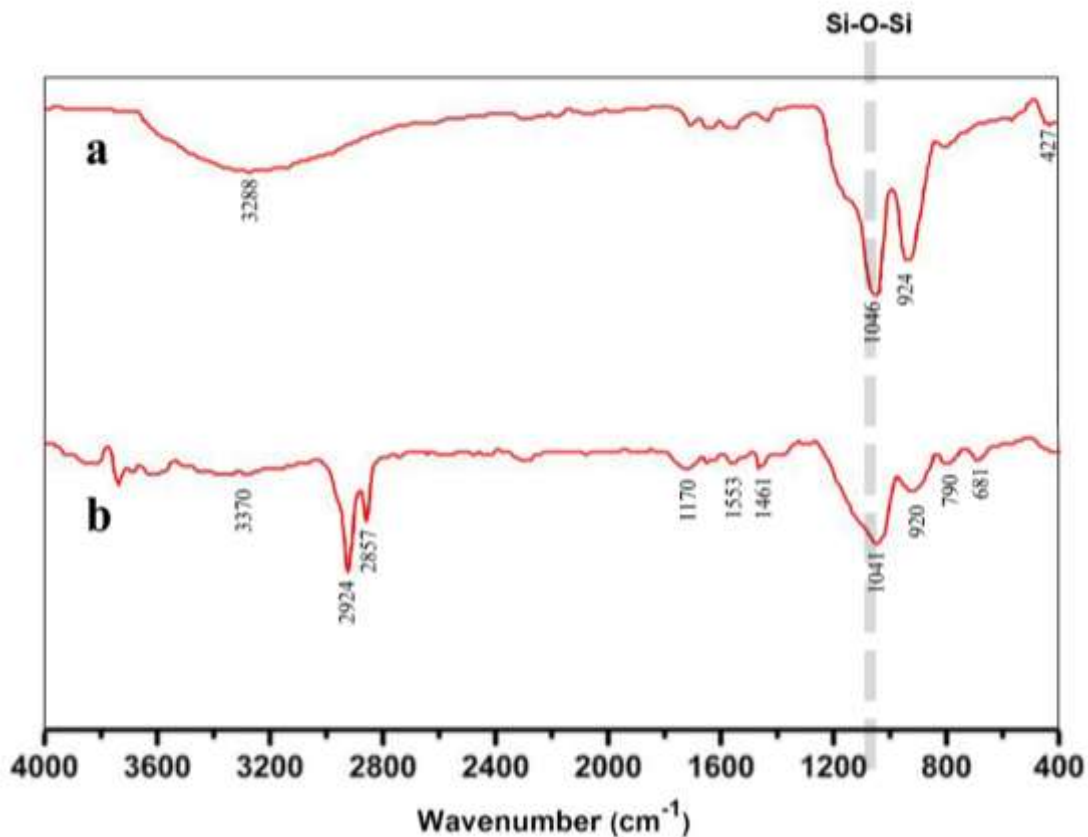
شکل ۱- الف) هیدرولیز و تراکم TEOS در شرایط اسیدی؛ ب) هیدرولیز و تراکم (عامل دار شدن) OTES

به منظور تایید سنتر محلول تهیه شده از واکنشگرهای TEOS، OTES، Propanol، EtOH، H₂O و HCl و تایید عامل- دار شدن سطح نانوذرات سیلیکای سنتر شده توسط زنجیره آلی مربوط به OTES، از آزمون طیف سنجی فروسرخ (FT - IR) استفاده شد.

این طیف‌ها که در شکل ۲ آمده است هم برای محلول سنتر شده با TEOS به تنهایی و هم برای محلول نهایی شامل OTES ثبت شد. برای هر دو محلول سنتر شده، گروه Si-O-Si قوی‌ترین باند جذبی را در ناحیه طیفی بین ۱۲۵۰ cm⁻¹ و ۱۰۰۰ cm⁻¹ (ارتعاش کششی نامتقارن) می‌دهد. حضور این پیک تایید کننده تشکیل یک ساختار شبکه‌ای درون ترکیب است. در ترکیب سنتری TEOS و OTES این پیک در حدود ۱۰۴۵ cm⁻¹ ظاهر شده است.

در طیف مربوط به ترکیب حاوی TEOS، وجود گروه Si-O در ۹۲۴ cm⁻¹ که مربوط به ارتعاش خمشی گروه Si-O-Si است، مشاهده شد. هنگامی که OTES به عنوان پیش‌ماده استفاده شده است، این پیک همچنان در آن ناحیه دیده می‌شود. این واقعیت می‌تواند ناشی از برهمکنش‌های دوطرفه بین ترکیبات آلی و معدنی باشد. به عبارتی دیگر تمایل شدید OTES برای اجتماع آبریز را نشان می‌دهد که فاکتور تعیین کننده در تشکیل ساختار فارغ از دیگر واکنش‌دهنده مشترک است.

گروه OH که مربوط به سیلیکا و آب جذب شده بر روی آن است، هنگام اضافه کردن پیشماده OTES شدت پیک ضعیف می‌شود. برای ترکیب سنتز شده با TEOS گروه OH در 3288 cm^{-1} مشاهده شد. همان‌طور که گفته شد برای OTES پیک به عدد موجی بالاتر ولی با شدت کمتر منتقل شده است. این مشاهده با وجود باند با شدت کم در حدود 3370 cm^{-1} برای زنجیر آبگریز اکتیل مربوط به OTES تایید شده است. باندهای قوی قرار گرفته در پیک‌های 2924 cm^{-1} و 2857 cm^{-1} در شکل ۲-b مربوط به گروه‌های CH_2^- کششی متقارن است؛ که تایید کننده دیگری بر حضور زنجیر اکتیل در ترکیب می‌باشد.



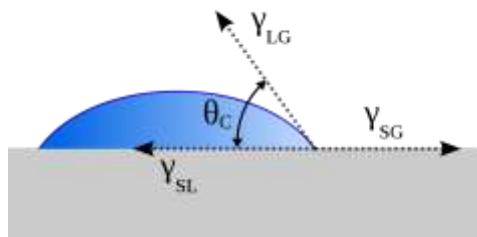
شکل ۲- طیف‌های FT-IR مربوط به محلول سنتز شده با پیشماده‌های مختلف: (a) فقط با TEOS؛ (b) با TEOS و OTES

به منظور بررسی ویژگی آبگریزی محلول‌های سنتز شده بر روی بتن، مقدار تر شوندگی نمونه‌های پوشش داده شده و میزان اثرگذاری مقدار ترکیب درصد OTES بر روی آبگریزی سطوح از میانگین زاویه تماس آب با سطوح تهیه شده از نمونه‌های S، S1، S2، S3 و S4 استفاده شد. تصاویر مربوط به زاویه تماس هر یک از نمونه‌ها در شکل ۳ آمده است؛ که در آن S مربوط به نمونه بتن بدون اعمال هیچ پوششی تحت عنوان نمونه شاهد است. همچنین نمونه S1 متأثر از محلول حاوی نانوذرات سیلیکا و بدون حضور پیشماده OTES است که به خوبی روشن است این محلول نه تنها تأثیری بر آبگریز شدن سطح ندارد بلکه با اضافه شدن گونه‌های قطبی SiO_2 بر سطح نمونه بتن موجب آبدوستی بیشتر می‌گردد؛ به گونه‌ای که زاویه تماس قطره آب

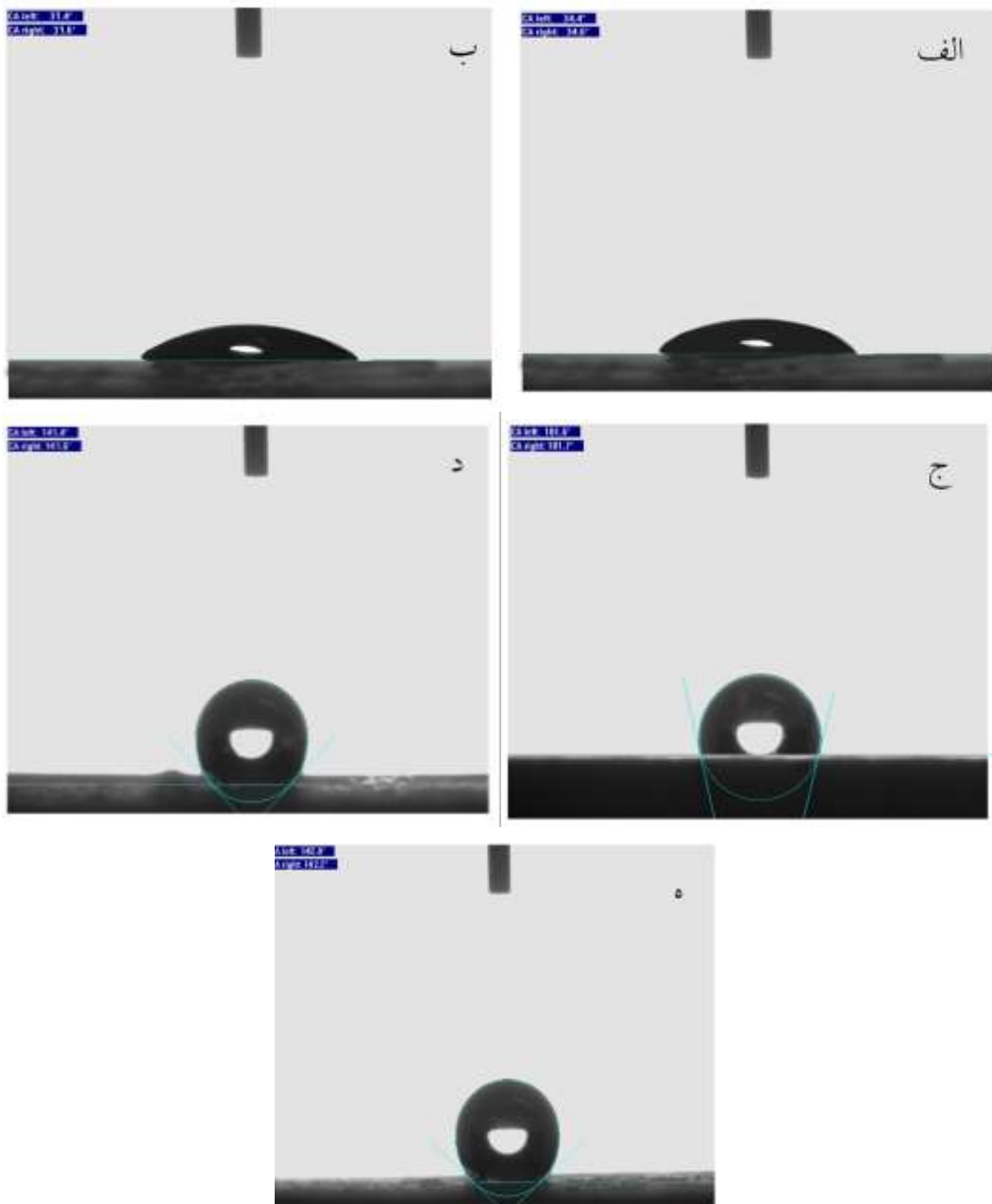
برای نمونه S1 حتی از نمونه شاهد بدون اعمال پوشش کمتر شده است. از طرفی از نمونه S2 به بعد مشاهده می‌شود زاویه تماس و آبگریزی به شدت افزایش می‌یابد که این موضوع را می‌توان اینگونه توضیح داد که اضافه شدن پیشماده OTES و افزودن زنجیر آلی و آبگریز اکتیل به نانوذرات SiO_2 طی فرآیند هیدرولیز و همچنین زبر و ناهموارتر شدن سطح بتن، عامل اصلی آبگریزی و افزایش زاویه تماس در محلول سنتز شده است. به گونه‌ای هرچه مقدار این گروه‌های آلی قرار گرفته بر سطح نانوذرات بیشتر باشد، سطح آبگریزتر و دارای زبری بیشتر است و زاویه تماس نیز بیشتر می‌گردد. افزایش زاویه تماس با افزایش مقادیر OTES تا ۱ میلی‌لیتر بیشتر می‌شود اما پس از آن با افزایش مقدار OTES زاویه تماس تغییر چندانی ندارد که این موضع به دلیل اشباع شدن سطح نانوذرات از زنجیر آلی اکتیل و عدم تاثیر بیشتر گروه‌های آبگریز کننده است.

بر اساس قانون یانگ که ترشوندگی را برای یک سطح ایده آل تعریف می‌کند (رابطه ۳):

$$\text{LGCOS}\theta\gamma_{\text{SL}} + \gamma_{\text{SG}} = \gamma \quad \text{رابطه (۳)}$$

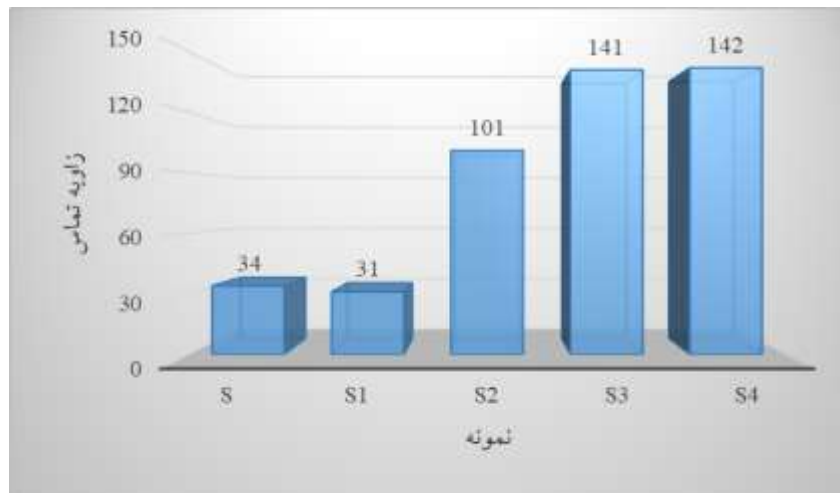


که در آن γ انرژی آزاد سطح میان سطح‌های مختلف مایع و جامد و گاز و θ زاویه تماس است. بر این اساس نمونه های S3 و S4 آبگریز هستند و سایر نمونه ها که زاویه تماس آنها کمتر از ۹۰ درجه می باشد را نمونه های آبدوست در نظر می گیریم.



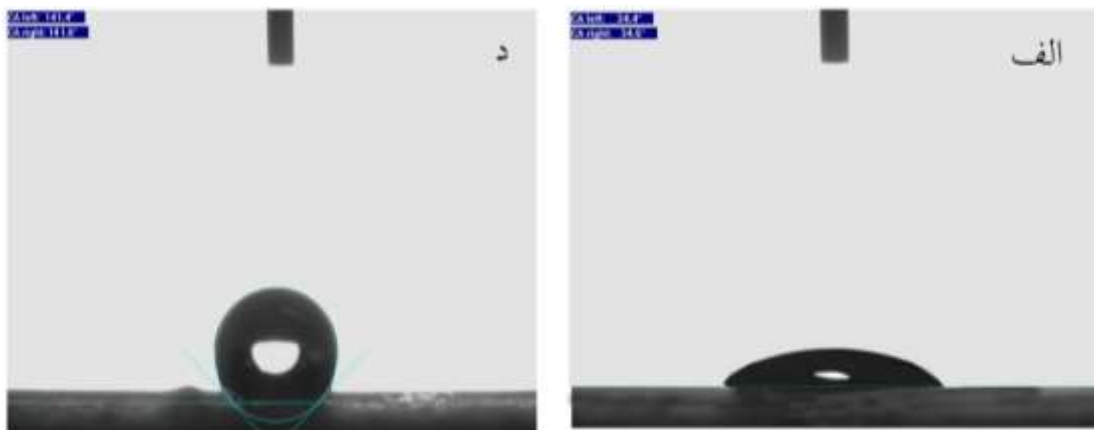
شکل ۳- تصاویر زاویه تماس مربوط به نمونه‌های بتن آگریز شده توسط محلول سنتزی (الف) نمونه S (ب) نمونه S1 (ج) نمونه S2 (د) نمونه S3 (ه) نمونه S4

شکل ۴ نتایج مربوط به میانگین زاویه تماس آب با سطوح نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نمونه‌های S3 و S4 زاویه تماس بهتری در مقایسه با نمونه‌های S، S1 و S2 دارند ولی به دلیل اینکه در نمونه S3 از مقدار OTES کمتری نسبت به نمونه S4 استفاده گردید این نمونه به عنوان نمونه بهینه در نظر گرفته شد.



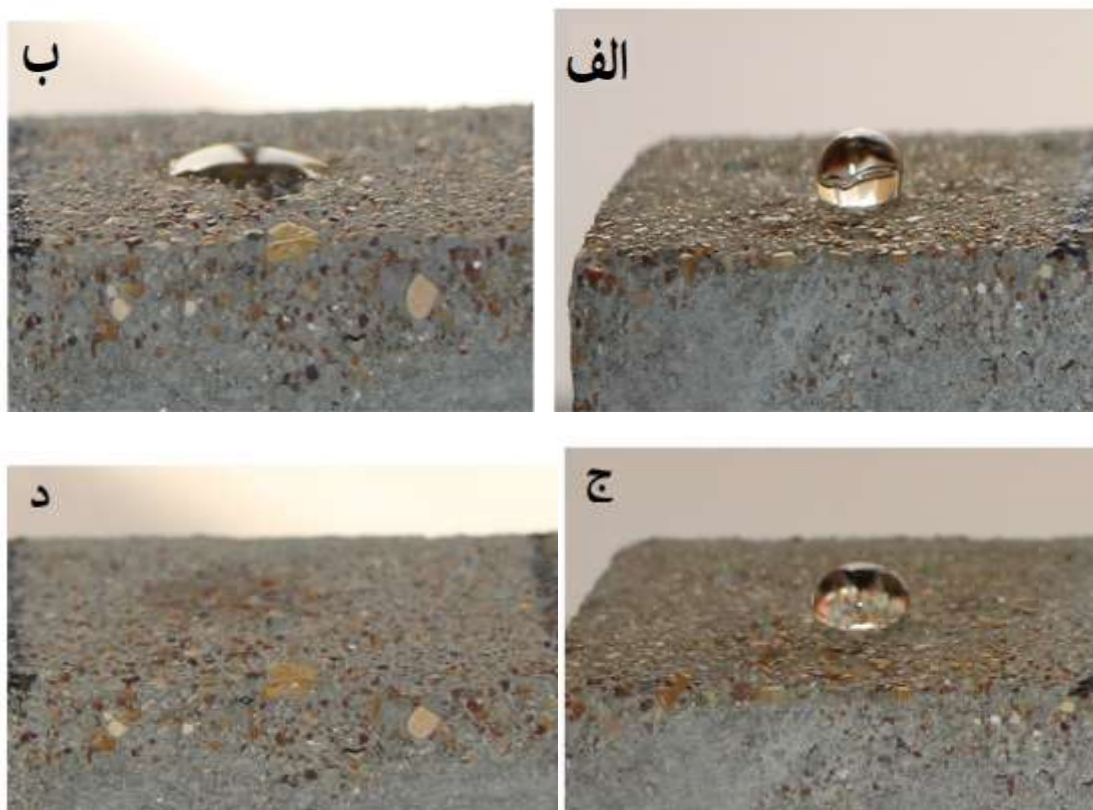
شکل ۴- میانگین زاویه تماس آب با سطوح تهیه شده از نسبت‌های مختلف از محلول‌های سنتز شده

در شکل ۵ تصاویر مربوط به مقایسه زاویه تماس نمونه شاهد و نمونه پوشش داده شده توسط محلول S3 آمده است. نتیجه‌ها به خوبی نشان می‌دهند که زاویه تماس مربوط به نمونه S3 به بیشترین مقدار و در حدود ۱۴۱ درجه می‌رسد. این در حالی است که زاویه تماس نمونه شاهد حدود ۳۴ درجه است.



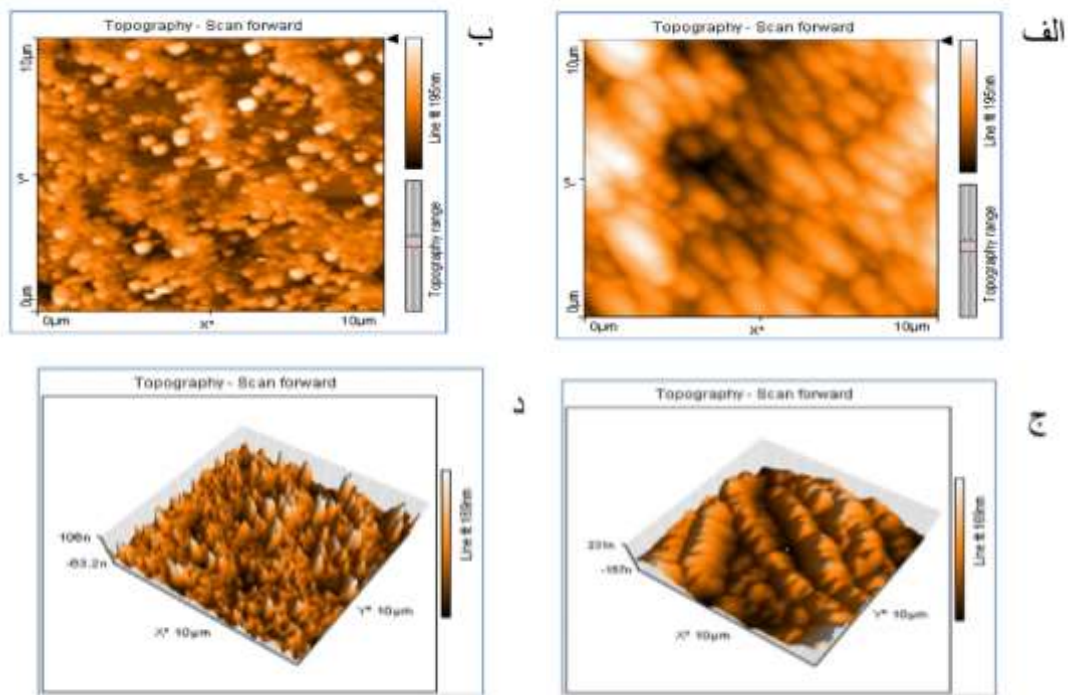
شکل ۵- تصویر زاویه تماس قطره آب بر روی بتن (الف) بتن بدون پوشش (د) بتن پوشش داده شده با محلول S3 به عنوان محول پهنه

خاصیت آگریزی مربوط به محلول بدست آمده S3 به وضوح در تصاویری که از اعمال این محلول سنتز شده بر روی نمونه‌های بتن در شکل ۶ آمده مشخص است. به طوری که با قرار دادن یک قطره آب روی بتن شاهد آب به سرعت درون بتن نفوذ می‌کند، در حالی که برای بتن پوشش داده شده با محلول سنتز شده S3 تا مدت‌ها قطره آب می‌تواند بدون نفوذ و بدون کاهش زاویه تماس بر سطح بتن همچنان باقی بماند.



شکل ۶- تصویر قطره آب بر روی بتن (الف) بتن پوشش داده شده با محلول سنتز شده S3 پس از ۵ ثانیه (ب) بتن شاهد (بدون پوشش) پس از ۵ ثانیه (ج) بتن پوشش داده شده با محلول سنتز شده S3 پس از ۱۰ دقیقه (د) بتن شاهد (بدون پوشش) پس از ۱۰ دقیقه

همان گونه که گفته شد خیس شدن سطح هم وابسته به ترکیب شیمیایی سطح و هم وابسته به زبری آن است. انرژی سطحی کم و زبری نانو ساختار نقش تعیین کننده‌ای در خصوصیات آبریزی سطح دارد. در این پروژه برای بررسی ریخت‌شناسی و میکروساختار آن بر سطح نمونه بتن از AFM استفاده شد و سپس تصویر AFM آن مورد ارزیابی قرار گرفت؛ در شکل ۷ تصاویر ۲ بعدی و ۳ بعدی AFM مربوط به بتن شاهد و بتنی که توسط نمونه S3 آبریز شده است دیده می‌شود. به طوری که شکل ۷- الف و ج به ترتیب مربوط به تصویر ۲ بعدی و ۳ بعدی نمونه شاهد و شکل ۷- ب و د به ترتیب مربوط به تصویر ۲ بعدی و ۳ بعدی نمونه آبریز است.



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM). (الف) تصویر ۲ بعدی از سطح اولیه بتن (ب) تصویر ۲ بعدی از بتن پوشش داده شده از محلول سنتز شده از واکنشگرهای HCl , H_2O , EtOH , OTES , TEOS (ج) و (د) به ترتیب مربوط به تصاویر ۳ بعدی نمونه‌های الف و ب در تصاویر تفاوت زبری و وجود ناهمواری‌ها در سطح بتن شاهد نسبت به بتن آبریز خصوصاً در تصاویر ۳ بعدی به خوبی مشخص است که موید آبریز شدن سطح است. مقادیر زبری مربوط به هر نمونه که در جدول ۲ آمده است با استفاده از نرم-افزار Image Plus اندازه‌گیری شد. همان‌گونه که قبلاً گفته شد پارامتر R_{MS} یا R_{q} یکی از پارامترهای مشخص‌کننده میزان زبری سطح است. مقدار R_{q} اندازه‌گیری شده برای نمونه شاهد و نمونه آبریز شده با استفاده از پارامتر تعریف شده در معادله (۲-۳) به ترتیب برابر با $1,8$ نانومتر و $90,8$ نانومتر است. تصاویر توپوگرافی مربوط به سطح نمونه‌ها با استفاده از سه قسمت مختلف هر نمونه گرفته شد و مقادیر R_{q} میانگین همان‌گونه که در جدول نشان داده شده است اندازه‌گیری شد.

جدول ۲. مقادیر R_{q} مربوط به زبری سطوح مرتبط به نمونه شاهد و نمونه آبریز با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

R_{q} (nm)	نمونه
	نمونه شاهد
۱,۶	۱
۱,۹	۲
۱,۹	۳
۱,۸	میانگین
	نمونه آبریز
۹۶,۳	۱
۸۸,۷	۲
۸۷,۴	۳
۹۰,۸	میانگین

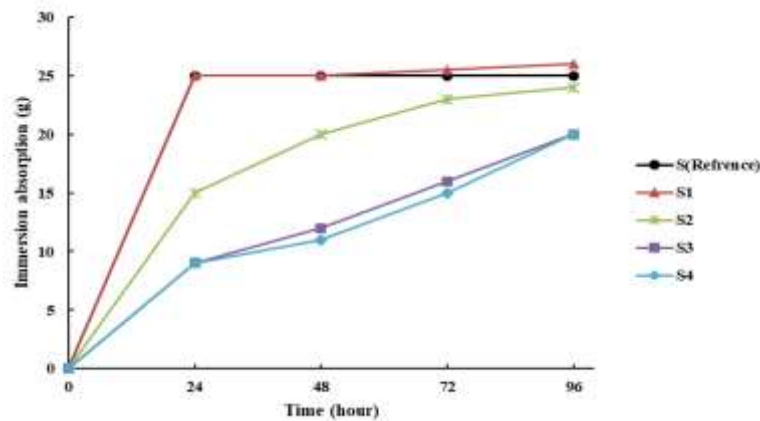
نتایج مربوط به تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی نمونه شاهد و نمونه سنتزی به خوبی تفاوت آنها در میزان زبری سطح که در مقدار آبریزی تاثیر به سزایی دارد را نشان می دهد.

به منظور انجام تستها از یک قطعه بتن به شکل یک مکعب در ابعاد ۵ در ۵ در ۵ استفاده شد. به طوری که بر روی هر کدام از مکعبها از محلولهای سنتز شده قرار داده شد و سپس خواص هر کدام با توجه به تست مورد نظر بررسی شد. همان گونه که گفته شد آزمایش تعیین جذب آب هر نمونه با الگوبرداری از استاندارد ASTM C642 بر روی آزمونههای مکعبی ۱۰۰ میلیلیتری انجام گرفت. محلولهای سنتزی S1، S2، S3 و S4 هر کدام جدا بر روی آزمونههای مکعبی تهیه شده اعمال شد. همچنین یک آزمونه به عنوان شاهد (S) نیز بدون اعمال پوشش در نظر گرفته شد. سپس هر کدام از این آزمونهها در ظرف آب به نحوی غوطه‌ور شدند که سطح آب 5 ± 25 میلی‌لیتر بالاتر از سطح آزمونهها قرار گرفت (شکل ۸). خروج سریع حبابهای هوا از آزمونه شکل ۸- الف نشان دهنده نفوذ سریع آب در این نمونه بتن بدون پوشش است.



شکل ۸- تصویر آزمونههای بتنی غوطه‌ور در آب. (الف) آزمونه شاهد بدون پوشش (ب) آزمونه آبریز شده با نمونه S3

نتایج مربوط به جذب آب بلند مدت آزمونهها در شکل ۹ آمده است. در این شکل مشاهده می‌گردد که برای آزمونههای شاهد (S) و S1 تقریباً مقدار آب نفوذ شده بیشترین است (حدود ۲۵ گرم پس از ۲۴ ساعت) اما با توجه به حضور گونههای SiO_2 در سطح آزمونه S1 و ایجاد خاصیت آبدوستی، اندکی جذب آب حتی از گونه شاهد هم بیشتر شده است. اما برای نمونههای S2 و S3 و S4 میزان نفوذ آب با گذشت زمان به طور محسوسی به نسبت نمونه شاهد کاهش می‌یابد که این اتفاق به دلیل افزایش مقدار OTES در محلولهای مورد استفاده و به دنبال آن قرار گیری زنجیره‌های آلی اکتیل بر سطح آزمونههای S2، S3 و S4 است که هرچه قدر غلظت این پیشماده افزایش یافته میزان آبریزی بیشتر شده و از نفوذ آب به صورت مایع به درون آزمونههای بتنی غرق شده در آب کاسته است.



شکل ۹- نتایج مربوط به جذب آب نمونه‌های مختلف با زمان

به منظور بررسی اثر خودتمیزشوندگی بر روی نمونه‌های حقیقی، نمونه‌هایی از بتن و آجر مورد مطالعه قرار گرفت. قسمت‌هایی از بتن و آجر مورد مطالعه را به عنوان شاهد نگه داشته و قسمت‌هایی را با محلول سنتزی S3 آبریز کرده و سپس با استفاده از خاک و یا گل این سطوح را آلوده نموده و در نهایت این سطوح آلوده شده توسط جریان قطرات آب شست و شو شدند. همانگونه که در شکل ۱۰ و شکل ۱۱ به خوبی مشخص است، پس از اعمال جریان آب بر روی این نمونه‌ها، بخشی از نمونه که به عنوان قسمت بدون پوشش در نظر گرفته شده است به دلیل نفوذ آب همراه با آلودگی به سرعت آلوده می‌شود، اما بخش دیگری که پوشش آبریز بر روی آن اعمال شده است به سرعت شسته می‌شود. این آزمون در دمای محیطی شهر اهواز که در طول ۲۴ ساعت بین ۳۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد متغیر بود انجام گرفت.



شکل ۱۰- تصویر نمونه بتن پس از قرار گیری در معرض آلودگی. (الف) قسمتی از نمونه که بدون پوشش بود (نمونه شاهد) (ب) قسمتی از نمونه که توسط محلول S3 پوشش داده شده



شکل ۱۱- تصویر نمونه آجر پس از قرار گیری در معرض آلودگی. (الف) قسمتی از نمونه که بدون پوشش بود (نمونه شاهد) (ب) قسمتی از نمونه که توسط محلول S3 پوشش داده شده

در واقع عامل این اتفاق این است که قطرات آب بر روی سطوح آبگریز شده شکل گردی را اتخاذ می‌کنند و ذرات گرد و غبار بر روی نوک ساختار زبر می‌نشینند و بنابراین برای قطرات کروی آب آسان است تا ذرات گرد و غبار و آلودگی را به خوبی جمع کنند و از این رو سطح را تمیز کنند. دلیل این اتفاق این است که چسبندگی بین ذرات آب و گرد و غبار از چسبندگی بین ذرات گرد و غبار و زبری سطح آبگریز جامد بزرگتر است.

۴- نتیجه گیری

این پژوهش شامل بررسی و شناسایی ساختار شیمیایی و خواص فیزیکی و شیمیایی محلول تهیه شده از واکنشگرهای TEOS, OTES, Propanol, EtOH, H₂O, HCl و CH₃COOH و همینطور سطوح پوشش داده شده از این محلول است. به طوری که اثر تغییرات مقدار اکتیل تری اتوکسی سیلان (OTES) بر خواص آبگریزی سطوح و دیگر پارامترهای مرتبط مورد بررسی قرار گرفته است. محلول‌های آبگریز به نحو مطلوبی و به سادگی با استفاده از فرآیند سل-ژل با استفاده از پیشماده‌های TEOS و OTES و دیگر ترکیبات ذکر شده با موفقیت سنتز شدند. از طیف‌های FT-IR مربوط به محلول‌های TEOS به تنهایی و TEOS به همراه OTES به خوبی وجود پیک جذب قوی Si-O-Si که مربوط به تایید تشکیل ساختار شبکه‌ای سیلیکایی در محلول است دیده شد. همچنین با توجه به این طیف‌ها عامل دار شدن نانوذرات تشکیل شده توسط OTES به خوبی مشخص شد. با نگاهی به نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری مربوط به زاویه تماس قطره آب بر روی نمونه بتن شاهد و نمونه آبگریز شده توسط محلول‌های S1, S2, S3 و S4، زاویه تماس بر سطح بتن آبگریز شده تا ۱۴۱ درجه نیز می‌رسد. این در حالی است که زاویه تماس نمونه شاهد حدود ۳۵ درجه است. با توجه به تجزیه و تحلیلی تصاویر مربوط به میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) برای نمونه بتن شاهد و نمونه بتن آبگریز شده، به خوبی از لحاظ ریخت‌شناسی سطح

مشخص شد که محلول آبریز کننده می تواند به شکل بسیار زیادی بر زبری سطوح بیافزاید؛ در واقع علاوه بر وجود زنجیره های آبریز آلی، نفس زبر بودن سطح نیز به خودی خود موجب آبریزی می گردد. نتایج حاصل از این پژوهش ثابت می کند که هرچه مقدار اکتیل تری اتوکسی سیلان (OTES) در فرآیند سنتز بیشتر باشد به میزان خاصیت آبریزی ترکیب نیز افزوده می گردد. اگرچه پس از مقداری خاص این افزایش کمتر شده و از حدود ۱ میلی لیتر به بعد برای نمونه های S3 و S4 دیگر تفاوت چندانی مشاهده نمی گردد. با توجه به نتایج مربوط به جذب آب نمونه بتن هنگام غوطه ور شدن، برای نمونه های S2 و S3 و S4 میزان نفوذ آب با گذشت زمان به طور محسوسی به نسبت نمونه شاهد کاهش می یابد که این اتفاق به دلیل افزایش مقدار OTES در محلول های مورد استفاده و به دنبال آن قرار گیری زنجیره های آلی اکتیل بر سطح آزمون های S2، S3 و S4 است که هرچه قدر غلظت این پیش ماده افزایش یافته میزان آبریزی بیشتر شده و از نفوذ آب (به صورت مایع) به درون آزمون های بتنی غرق شده در آب کاسته است. کاربرد محلول سنتز شده بر روی نمونه های حقیقی بتن و آجر به خوبی مشخص کننده تاثیر گذاری عملی این محلول سنتز شده بر فرآیند آبریزی و ایجاد خودتمیزشوندگی است.

۵-مراجع

- [1] A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, **132** (2001) 31.
- [2] V. A. Ganesh, H. K. Raut, A. S. Nair, S. Ramakrishna, *Journal of Materials Chemistry*, **21** (2011) 16304.
- [3] M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, V. Huch, T. Decker, H. P. Beck, W. Eiser, R. Haberkon, *Journal of sol-gel science and technology*, **17** (2000) 145.
- [4] H. Shang, Y. Wang, S. J. Limmer, T. P. Chou, K. Takahashi, G. Z. Cao, *Thin Solid Films*, **472** (2005) 37.
- [5] C. Kapridaki, P. Maravelaki-Kalaitzaki, *Progress in Organic Coatings*, **76** (2013) 400.
- [6] K. Vilku, R. Mawson, L. Simons, D. Bates, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, **9** (2008) 161.
- [7] A. Fiechter, *Trends in biotechnology*, **10** (1992) 208.
- [8] N. Zhao, Q. Xie, X. Kuang, S. Wang, Y. Li, X. Lu, S. Tan, J. Shen, X. Zhang, Y. Zhang, J. Xu, C. Han, *Advanced Functional Materials*, **17** (2007) 2739.
- [9] A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, K. Takai, G. Yamauchi, A. Fujishima, *Langmuir*, **16** (2000) 7044.
- [10] H. Tao, T. Ying, *Paint & Coatings Industry*, **6** (2010) 027.
- [11] H. Zhang, T. Hu, X. Huang, J. Wang, H. Jiang, S. Zhang, B. Zhang, *International Journal of Conservation Science*, **6** (2015) 35-44.
- [12] L. Zhou, S. Xu, G. Zhang, D. Cai, Z. Wu, *Applied Clay Science*, **132** (2016) 290.

- [13] R. Isaac, *Self cleaning paint brush*, *US Patents*, 6, 213, 667 (2001).
- [14] L. Cao, A. K. Jones, V. K. Sikka, J. Wu, D. Gao, *Langmuir*, **25** (2009) 12444.
- [15] L. C. Klein, *Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes*. William Andrew Publishing (1988).
- [16] M. Niederberger, N. Pinna, *Metal oxide nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application*. 2009: Springer Science & Business Media.
- [17] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova, *Journal of the University of Chemical technology and Metallurgy*, **43** (2008) 181.
- [18] R. Prado, G. Beobide, A. Mareaide, J. Goikoetxea, A. Aranzabe, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **94** (2010) 1081.
- [19] A. Solga, Z. Cerman, B. F. Striffler, M. Speath, W. Bathlott, *Bioinspiration & biomimetics*, **2** (2007) S126.
- [20] S. Herminghaus, *EPL (Europhysics Letters)*, **52**(2000) 165.
- [21] Y. Ohko, Y. Utsumi, C. Niwa, T. Tatsuma, K. Kobayakawa, Y. Satoh, Y. Kubota, A. Fujishima, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **58** (2001) 97.
- [22] R. Fürstner, W. Bathlott, C. Neinhuis, P. Walzel, *Langmuir*, **21** (2005) 956.
- [23] T. Mizutani, K. Arai, M. Miyamoto, Y. Kimura, *Progress in Organic Coatings*, **55** (2006) 276.
- [24] H. Ogihara, J. Xie, J. Okagaki, T. Saji, *Langmuir*, **28** (2012) 4605.
- [25] S. Cai, Y. Zhang, H. Zhang, H. Yan, H. Lv, B. Jiang, *ACS applied materials & interfaces*, **6** (2014) 11470.
- [26] X. Huang, Y. Yuan, S. Liu, W. Wang, R. Hong, *Materials Letters*, **208** (2017) 62.
- [27] H. Zhong, Y. Hu, Y. Wang, H. Yong, *Applied Energy*, **204** (2017) 932.
- [28] M. Medeiros, P. Helene, *Materials and Structures*, **41** (2008) 59.
- [29] F. Tittarelli, G. Moriconi, *Cement and Concrete Research*, **38** (2008) 1354.

