

تعیین شرایط ساخت پوشش مزوسیلیس به روش خودآرایی القا شده با تبخیر بر روی شیشه

فاطمه حسن آقائی و محمد مسعود محبی^۱

^۱ گروه مهندسی و علم مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

چکیده: در میان اشکال مختلف مزوسیلیس که شامل نانوذرات، پوشش‌ها و لایه‌های نازک، ساختارهای هسته-پوسته، الیاف‌ها و قطعات یک پارچه است، لایه‌های نازک مزوسیلیس دارای اهمیت و کاربرد زیادی در حوزه‌های مختلف نوری، الکترونیکی، انواع حسگرهای الکتروشیمیایی و سایر موارد هستند. به منظور بررسی فرآیند ساخت و تأثیر آن بر خواص پوشش، در این مطالعه، پوشش تک لایه مزوسیلیس به روش خودآرایی القا شده با تبخیر و با استفاده از هگکرا دسیل تری آمونیوم برماید به عنوان عامل فعال سطحی ساخته شد. پس از آماده‌سازی محلول پایدار و پیراسازی آن به مدت زمان ۷ روز، لایه‌نشانی انجام و به منظور خروج عامل فعال سطحی، نمونه به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد. برای بررسی درستی شرایط ساخت، پایداری سل و فرآیند خروج عامل فعال سطحی مطالعه شد و پوشش ساخته شده به کمک آزمون‌های پراش اشعه ایکس کوچک-زاویه و میکروسکوب الکترونی مورد مشخصه یابی قرار گرفت. نتایج آزمون‌ها حاکی از ایجاد یک پوشش پیوسته و بسیار صاف با ضخامت ۵۰۰ نانومتر و دارای یک ساختار منظم با اندازه تخلخل حدود ۳ نانومتر بود.

کلمات کلیدی: پوشش، مزوسیلیس، تخلخل، خودآرایی.

نویسنده اول و نویسنده مسئول: مهندس فاطمه حسن آقائی دانشگاه بین‌المللی امام خمینی ره (قزوین) شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۳۳۵۱ زبان نشریه: فارسی دسترسی‌پذیر در نشانی: www.JICERS.ir تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۳۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۳۱	 DOR: 20.1001.1.17353351.1401.18.0.16.2 fa.hassanaghaei@gmail.com
--	---

۱- مقدمه

یکی از مواد مزومتخلخلی که در دو دهه اخیر مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است، سیلیس مزومتخلخل است. مواد سیلیسی مزومتخلخل مواد جامدی با ساختار متخلخل یکنواخت هستند که ابعاد متخلخل‌های آن‌ها در محدوده ۲-۵۰ نانومتر بوده و آرایش آن‌ها می‌تواند به صورت هگراگونال، لایه‌ای یا داربستی باشد [۱-۲]. در میان اشکال مختلف مزوسیلیس که شامل نانوذرات، پوشش‌ها و لایه‌های نازک، ساختارهای هسته-پوسته، الیاف‌ها و قطعات یک‌پارچه است، لایه‌های نازک مزوسیلیس دارای اهمیت و کاربرد زیادی در حوزه‌های مختلف نوری [۳]، الکترونیکی [۴]، انواع مختلف حسگرهای الکتروشیمیایی و زیست حسگرهای [۵] و سایر موارد هستند. پوشش‌های مزوسیلیس در مقایسه با سایر پوشش‌های مزومتخلخل مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. اولین دلیل، مشابهت ترکیب آن‌ها به ترکیب زئولیت است [۶]. دومین علت، روش ساخت آسان و کنترل شده آن در مقایسه با سایر اکسید فلزات واسطه است. چون در اغلب اکسید فلزات واسطه، کنترل واکنش آبکافت بسیار مشکل است. دلیل سوم



نیز وجود گروههای سیلانول^۱ در سطح است. پیوند Si-OH موجود در این ماده می‌تواند پوشش‌های دوگانه زیادی ایجاد کند [۷]. پوشش‌های مزوسیلیس دارای خواصی چون پایداری شیمیایی، پایداری مکانیکی و حرارتی و عدم سمیت بوده و به علت داشتن تخلخل‌های یک‌دست و یک‌اندازه، دارای قابلیت بارگیری مقدار زیادی مولکول درون تخلخل‌ها هستند [۸-۱۰]. اندازه تخلخل‌های این پوشش‌ها در محدوده ۲ تا ۱۰ نانومتر قابل تنظیم بوده و سطح ویژه این‌ها به طور متوسط در حدود ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ مترمربع بر گرم است که این میزان وابسته به شکل تخلخل‌هاست [۱۱]. پوشش‌های مزوسیلیس به سبب ویژگی‌هایی که دارند، می‌توانند نقش‌های مختلفی را ایفا کنند. این مواد به دلیل چگالی کمی که دارند، دارای ضریب شکست و ثابت دی‌الکتریک کمی بوده و در کاربردهایی که نیاز به پوشش‌هایی با ثابت دی‌الکتریک کم است، مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۲]. سطح ویژه زیاد آن‌ها نیز قابلیت جذب و بارگذاری انواع مولکول‌ها درون تخلخل‌ها را فراهم کرده و این مواد را برای کاربردهایی چون بستر کنشیارها، بارگذاری مواد فوتوکرومیک، بستر فاز ساکن در کروماتوگرافی گازی [۱۳] و موارد دیگر مانند الگو برای رشد نانوساختارها [۱۴] مناسب می‌کند. مهم‌ترین نقش پوشش‌های مزوسیلیس، خاصیت عبوردهی آن‌ها است [۱۵]. کنترل میزان و نحوه عبور سیالات در دارورسانی، حسگرها و موارد دیگر از اهمیت زیادی برخوردار است [۱۶-۱۷].

یکی از پرکاربردترین روش‌های ساخت پوشش مزوسیلیس، روش خودآرایی القا شده با تبخیر است. در این روش پوشش‌های مزوسیلیس در اثر تبخیر حلال در یک محلول حاوی پیش‌ماده غیرآلی سیلیس، عامل فعال سطحی و مواد دیگر ساخته می‌شوند. از مزایای این روش می‌توان به امکان به کارگیری انواع عوامل فعال سطحی برای ایجاد تخلخل، ساخت انواع پوشش با ویژگی‌های مختلف و قابلیت اعمال پوشش بر انواع زیرلایه اشاره کرد [۱۸-۱۹]. تشکیل مزوساختارها بر پایه‌ی برهمنکش‌های میان عامل فعال سطحی-پیش‌ماده‌ی غیرآلی است. در هنگام تشکیل میسل، سرآب‌دست مولکول عامل فعال سطحی به سمت محیط آبی و دم آب‌گریز آن به سمت داخل میسل قرار می‌گیرد [۲۰]. بسته به نوع عامل فعال سطحی و pH محیط، برهمنکش‌های مختلفی میان عامل فعال سطحی و پیش‌ماده غیرآلی وجود دارد که اتصال آن‌ها توسط پیوندهای الکتروستاتیک یا هیدروژنی انجام می‌شود [۲۱]. با تبخیر حلال و رسیدن به غلاظت بحرانی، میسل‌ها به شکل‌های کروی و میله‌ای درمی‌آیند و با کنار هم قرار گرفتن میسل‌ها، فاز بلور-مایع به وجود می‌آید [۲۲-۲۳]. اتفاقات انجام‌شده در لایه‌نشانی این پوشش‌ها (بر مبنای تبخیر حلال) در سه مرحله زمانی طبقه‌بندی می‌شود. در مرحله نخست اتانول به سرعت تبخیر می‌شود. در بازه میانی، سرعت تبخیر اتانول کمتر می‌شود و آب شروع به جدا شدن از ساختار می‌کند. در انتهای نیز اتانول به صورت کامل تبخیر شده و آب جذب می‌شود. پس از آن ساختار شروع به متراکم شدن می‌کند [۲۴].

ساخت یک پوشش منظم با ویژگی‌های مورد نظر بهشت تابع شرایط ساخت پوشش بوده و آماده‌سازی یک محلول مناسب اصلی ترین نقش را ایفا می‌کند [۲۵]. خروج عامل فعال سطحی نیز به عنوان گام نهایی ساخت پوشش، بر روی تراکم و خواص مکانیکی پوشش بسیار مؤثر است [۲۶]. به منظور مطالعه دقیق این فرآیند، نیاز است شرایط ساخت پوشش مورد بررسی قرار گیرد. در این مقاله تلاش شد پوشش با روش اصلاح شده و جدید لایه نشانی شود. به همین منظور در این مطالعه پایداری سل، مدت زمان پیرسازی، دمای خروج عامل فعال سطحی به کمک آزمون‌های دقیق مورد بررسی قرار گرفت. پوشش مزوسیلیس به کمک روش پوشش‌دهی چرخشی بر روی شیشه لایه نشانی شد و مورد مشخصه‌بایی قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

مواد اولیه مورد نیاز در جدول ۱ ارائه شده است. برای آماده‌سازی محلول، ابتدا تترا اتیل اورتو سیلیکات و اتانول با نسبت مولی ۱ به ۳ در مدت کوتاهی با هم مخلوط شده و سپس هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به نسبت مولی ۰/۹۸ (نسبت به تترا اتیل اورتو سیلیکات) به آن اضافه شد. این محلول به مدت ۷۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به آرامی هم زده شد. در مرحله دوم عامل فعال سطحی با نسبت مولی مشخص در محلولی از

^۱ Silanol

اتانول و هیدروکلریک اسید ۱۰٪ مولار در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه در یک ظرف در بسته حل شد. پس از آماده شدن هر دو محلول، محلول حاوی عامل فعال سطحی به کمک یک قطره‌چکان به سل سیلیس اضافه و در دمای اتاق هم زده شد. نسبت مولی مواد در محلول نهایی به صورت تئوس ۱: آب ۵: اسید ۱۰٪: اتانول ۲۵: عامل فعال سطحی ۰٪ در آمد. محلول حاصل که در یک ظرف در بسته قرار داشت، به صورت ساکن ۷ روز پیرسازی شد.

جدول ۱: مواد اولیه مورد نیاز

نام ماده	درصد خلوص	تامین‌کننده
تترا اتیل اورتو سیلیکات ^۱	۹۸	Merck شرکت
هگزا دسیل تری آمونیوم برماید ^۲	۹۹	Merck شرکت
اتانول	۹۹	Merck شرکت
هیدروکلریک اسید	۳۷	Merck شرکت
آب مقطر	درجه آزمایشگاهی	شرکت زلال

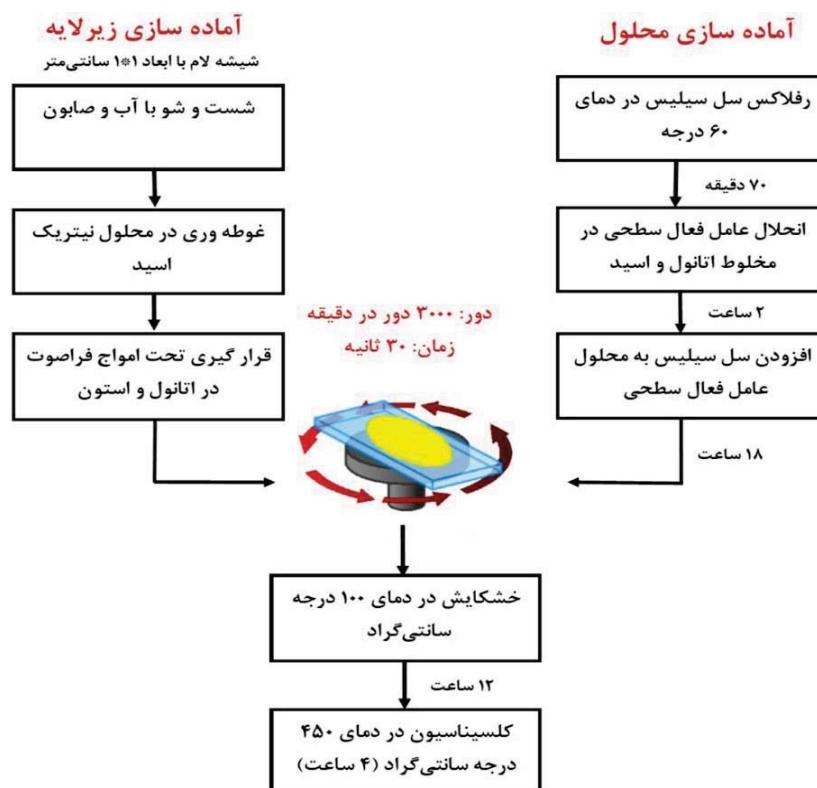
برای تهیه بستر پوشش، شیشه لام آزمایشگاهی به ابعاد ۱۰×۱ سانتی‌متر برش داده شد. برای چربی‌زدایی از سطح، شستشو با آب و مایع ظرف‌شویی انجام شد و پس از آن به مدت ۱۲ ساعت در محلول نیتریک اسید یک مولار قرار گرفت. در پایان نیز به صورت جداگانه در اتانول و استون به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج فرماحت قرار داده شد. پس از ثابت کردن زیرلایه در محل مناسب دستگاه پوشش‌دهی چرخشی، مقدار ۵۰۰ میکرولیتر از سل به کمک میکروپیپت روی زیرلایه ریخته شد و چرخش با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه انجام شد. به منظور انجام واکنش بسپارش، پوشش‌ها به مدت ۱۲ ساعت در خشک‌کن با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. در پایان نیز نمونه‌ها برای خروج مواد فرار به مدت ۴ ساعت در کوره الکتریکی با دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد (با نرخ گرمایش ۱ درجه بر دقیقه) تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. در شکل (۱) روندnamای ساخت پوشش نشان داده شده است.

مطالعه رفتار خروج مواد فرار به کمک آزمون وزن‌سنگی حرارتی به کمک دستگاهی با مدل Perlin Elemer ساخت کشور ژاپن انجام شد. نرخ گرمایش نمونه‌ها ۱۰ درجه بر دقیقه و جو مورد استفاده هوا انتخاب شد. برای انجام آزمون طیف‌سنگی مادون قرمز تبدیل فوریه ابتدا مقدار مناسبی از پوشش از روی زیرلایه تراشیده و با پودر پتابسیم برماید (با نسبت وزنی ۲۰٪ به ۸۰٪ محلوت شد. سپس به کمک یک دستگاه پرس کوچک، یک قرص بسیار نازک ساخته شد و در محفظه‌ی دستگاه با مدل Tesor 27 Bruker ساخت کشور آلمان قرار گرفت. این اندازه‌گیری در محدوده عدد موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی‌متر انجام شد. از آزمون الکتروشیمیایی ولتا متري چرخه‌ای برای مطالعه به هم پیوستگی تخلخل‌های نمونه استفاده شد. برای این کار، پوشش با همان شرایط روی زیرلایه رسانا^۳ لایه‌نشانی شدند. در این آزمون سه الکترودی، میله‌ی پلاتینی به عنوان الکترود شمارنده، الکترود Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع و تمامی الکترودهای کار بر روی شیشه رسانا اعمال شدند. از محلول ۵ میلی مولار پتابسیم هگزا سیانو فرات در بافر فسفاتی به عنوان الکتروولیت استفاده شد. این اندازه‌گیری با نرخ روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه و در محدوده ولتاژ ۰/۵ ولت انجام و هر آزمون در ۴ چرخه انجام شد. این آزمون به کمک دستگاه پتابسیواستات با مدل e Lvium ساخت کشور هلند انجام شد.

بر اساس استاندارد ASTM D3359، به کمک یک سوزن فولادی یک خراش X شکل با نیروی در حدود ۲ کیلوگرم روی سطح نمونه ایجاد شد. پس از آن، یک تکه چسب وزن شده و سپس روی سطح پوشش چسبانده شد و بعد از ۹۰ ثانیه از روی سطح جدا و دوباره وزن شد. در این پژوهش برای تشخیص نوع فاز ایجاد شده، از دستگاه پراش اشعه ایکس با مدل PW1730 ساخت کشور هلند با لامپ CuLFF و طول موج ۱/۵۴ آنگستروم و اندازه ۰/۰۵ درجه بر ثانیه استفاده شد. برای بررسی کیفیت پوشش‌های

^۱ Tetraethyl orthosilicate (TEOS)^۲ Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB)^۳ Fluorine-doped tin oxide (FTO)

ساخته شده و اندازه گیری ضخامت پوشش ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان^۱ مدل ۳ MIRA ساخت شرکت TESCAN مجهز به آشکارساز پراش انرژی اشعه ایکس ساخت جمهوری چک استفاده شد. قبل از انجام آزمون، نمونه ها با یک لایه پلاتین به ضخامت حدودی ۱۰ نانومتر پوشش داده شدند تا سطح آنها دچار آسیب نشود. برای مشاهده مستقیم ساختارهای تشکیل شده، از میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا با مدل TEC9G20 ساخت کشور جمهوری چک استفاده شد. نخست مقدار مناسبی از پوشش به کمک تیغ جراحی تیز به آرامی از سطح تراشیده و در ۱۰ میلی لیتر آب م قطره پراکنده شد. چند قطره از این محلول بر روی گردید مسی پوشش داده شده با کربن ریخته شد.



شکل ۱: روند نمایی نحوه ساخت پوشش ها

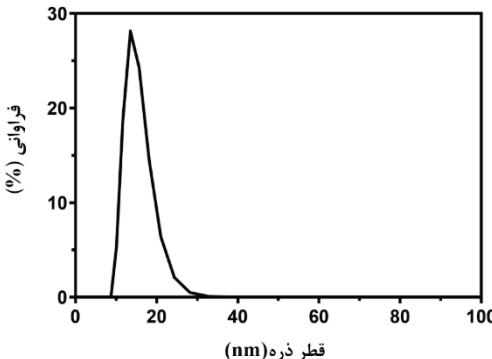
۳- نتایج و بحث

آماده سازی یک محلول مناسب یکی از مراحل مهم و حساس در ساخت پوشش های مزو سیلیس است. برای اینکه دقت بیشتری بر کنترل سرعت واکنش آبکافت وجود داشته باشد، معمولاً محلول مورد نظر در دو مرحله تهیه می شود. در مرحله نخست نیاز است یک سل سیلیس پایدار آماده شود. پایداری یک سل، مهم ترین ویژگی آن است که برای بررسی این ویژگی، معیارهای مختلفی مانند بررسی ویژگی های ظاهری (مانند شفافیت)، توزیع اندازه ذرات موجود در سل، زمان ژل شدن و موارد دیگر وجود دارد. سل ساخته شده در این پژوهش، کاملاً شفاف بود و اثری از رسوب در آن دیده نشد. برای بررسی مدت زمان ژل شدن، این سل به مدت ۱۲۰ روز در یک ظرف در بسته و در دمای اتاق نگهداری شد و اثری از ژل شدن در آن دیده نشد. در این بازه زمانی، تغییرات گرانبروی در حدی که در جریان سیال هنگام همزدن قابل تشخیص باشد، مشاهده نشد. به کمک این دو معیار، پایداری سل تا حدی قابل نتیجه گیری بود. به منظور بررسی دقیق تر، از آزمون پراکندگی نور پویا برای بررسی پایداری سل سیلیسی اولیه استفاده شد که نمودار توزیع اندازه ذرات موجود در این سل، در شکل (۲) دیده (۲) شد. میانگین اندازه ذرات موجود در این سل حدود ۱۵ نانومتر است که این توزیع اندازه ذرات، نشان دهنده یک سل پایدار است. چون در این مرحله هنوز محلول عامل فعال سطحی

^۱ Field Emission Scanning Electron Microscope



که حاوی آب و اسید بیشتری است (محلول دوم) به سل سیلیسی اضافه نشده است، نرخ واکنش تراکم کم بوده و سل می‌تواند پایداری خود را حفظ کند. برای ساخت یک محلول مناسب لایه‌نمانی نیاز است که اندازه الیگومرها اولیه موجود در سل که به عنوان بلوک‌های ایجاد‌کننده ساختار مزومتخلخل شناخته می‌شوند، میان ۱–۲۰ نانومتر باشد [۲۷]. می‌توان نتیجه گرفت از این دیدگاه نیز، این سل برای استفاده در ساخت پوشش‌های مزوسیلیس، مطلوب است.

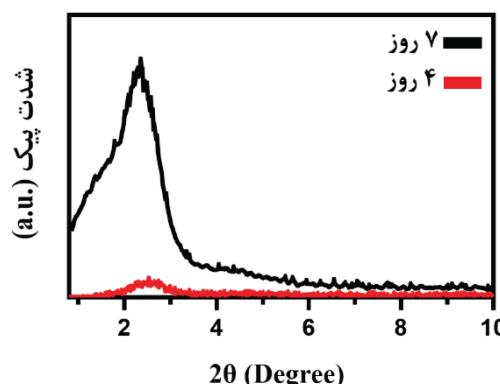


شکل ۲: توزیع اندازه ذرات موجود در سل سیلیس

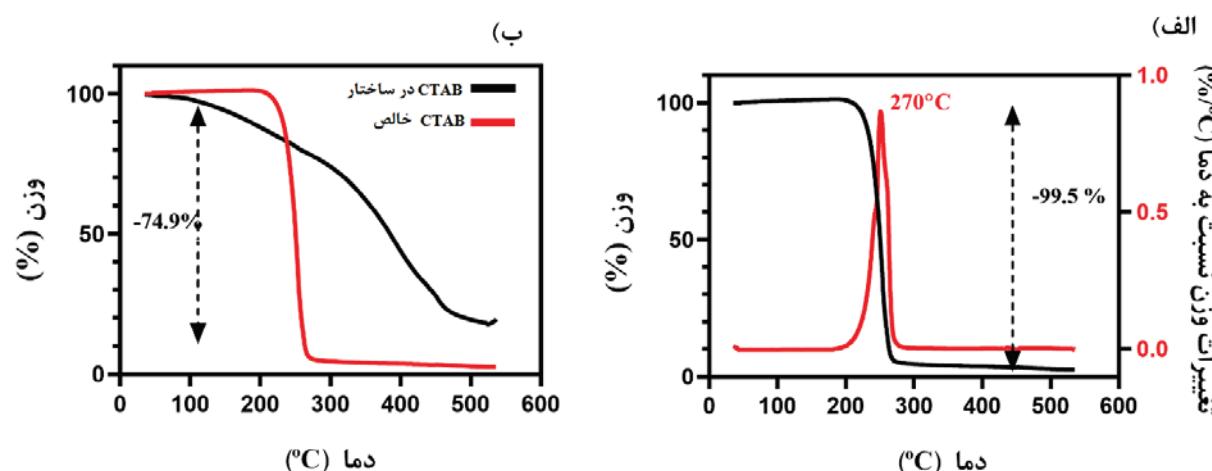
یکی از عوامل مهم و تأثیرگذار بر کیفیت پوشش مزوسیلیس، مدت زمان پیرسازی محلول است. به منظور تعیین مدت زمان بھینه پیرسازی محلول تهیه شده، از آزمون پراش اشعه ایکس کوچک-زاویه برای پوشش ساخته شده با این محلول استفاده شد. الگوی پراش دو پوشش تهیه شده با محلول‌هایی که به مدت چهار و هفت روز پیرسازی شده بودند، در شکل (۳) دیده می‌شود. با افزایش مدت زمان پیرسازی، شدت پیک مشخصه که در بررسی مزوساختارها مورد بحث قرار می‌گیرد، افزایش زیادی از خود نشان داده است؛ در حالی موقعیت ایجاد پیک تغییری نداشت و پیک جدیدی نیز ظاهر نشده است. همان‌طور که در مطالعات گروسو^۱ و همکارانش نیز بررسی شده بود، مهم‌ترین تأثیر مدت زمان پیرسازی بر روی میزان تراکم الیگومرها سیلیس است. پیرسازی منجر به کامل شدن واکنش‌های آبکافت و تراکم الیگومرها سیلیس می‌شود. این نانو بلوک‌ها بسته به ترکیب و pH سل، به شکل‌های کروی یا رشته‌ای به وجود می‌آیند. چون اندازه این اجزا نقش مهمی در تشکیل مزوساختار دارد، برای هر ترکیب یک زمان پیرسازی بحرانی وجود دارد. زمان‌های پیرسازی طولانی منجر به افزایش اندازه الیگومرها شده که ممکن است این اندازه متناسب با اندازه لازم برای قرارگیری در فصل مشترک فاز بلور- مایع نباشد. از طرفی اگر این زمان خیلی کوتاه باشد، ساختار شکل نخواهد گرفت [۲۸]. زمان پیرسازی بر انحنای میسل نیز می‌تواند مؤثر باشد. با افزایش زمان پیرسازی، الیگومر سیلیس بیشتر رشد می‌کند و تعداد گروه‌های سیلانول کاهش می‌یابد. همچنین با کاهش بار سیلیس، انحنای میسل نیز تغییر می‌کند و ممکن است در زمان‌های پیرسازی طولانی، نوع نظام نیز تغییر کند. عدم تغییر مکان ایجاد پیک مشخصه در این نمونه، حاکی از ثابت ماندن نوع نظام است. عدم مشاهده پیک‌های دوم و سوم و همچنین پهن بودن این پیک می‌تواند تا حدی بیانگر نظام‌گیری موضعی کوتاه برد نیز باشد. خروج عوامل فعال سطحی یکی از مراحل مهم و حساس در تشکیل یک ساختار مزومتخلخل است و برای این کار نیاز است دمای کافی برای خشکایش و کلسینه کردن پوشش اعمال شود. آزمون وزن سنجی حرارتی یک روش مناسب برای تعیین دمای خروج عوامل فعال سطحی و یک روش غیرمستقیم برای بررسی ایجاد یک ساختار مزومتخلخل است. منحنی تغییرات وزن عامل فعال سطحی CTAB خالص و پوشش خام حاوی عامل فعال سطحی CTAB در شکل (۴) دیده می‌شود. CTAB در دمای حدود ۲۷۰ درجه سانتی‌گراد یک کاهش وزنی شدید و یک مرحله‌ای از خود نشان داده است که در این محدوده باریک دمایی، تجزیه آغاز شده و سپس به‌طور کامل تجزیه شده است. هنگامی که CTAB در ساختار پوشش مزوسیلیس قرار می‌گیرد، رفتار خروج آن تغییر می‌کند. همان‌طور که در شکل (۴ (ب)) دیده می‌شود، با قرارگیری عامل فعال سطحی در ساختار پوشش، بازه خروج مواد فرار پهن شده و در دمای بیشتری به پایان می‌رسد. در این حالت یک کاهش وزنی ۷۵ درصدی در محدوده دمایی ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد. هنگامی که عامل فعال سطحی در یک ساختار مزومتخلخل قرار می‌گیرد، به علت این که حداقل یک سر

^۱ Grossos

آن با سیلیسی متراکم شده پیوند برقرار می‌کند، پیوند ایجاد شده باعث می‌شود به انرژی بیشتری برای خروج آن نیاز باشد. به همین دلیل دمای خروج نهایی و گستره دمایی آن بیشتر از CTAB خالص است [۲۹]. همین مشاهدات، می‌تواند گواهی بر تشکیل یک ساختار مزومتخلخل باشد؛ چرا که ایجاد پیوند با سیلیس و قرارگیری در یک ساختار منظم و به هم پیوسته، موجب افزایش گستره خروج عامل فعال سطحی موجود در ساختار است [۳۰]. البته این مشاهدات به تنها نبوده و نیاز است توسط روش‌های دقیق‌تر، بررسی‌های بیشتری صورت گیرد. در این منحنی رفتار متفاوتی نیز دیده می‌شود. در ابتدا به نظر می‌رسد همان‌طور که پیوند ایجاد شده بین عامل فعال سطحی و سیلیس باعث افزایش دمای خروج نهایی و گستره دمایی خروج عامل سطحی هم به می‌شود، باید در دمای آغاز خروج عامل فعال سطحی نیز، اثر مشابهی داشته باشد و دمای آغازین خروج عامل سطحی هم به دماهای بالاتر انتقال یابد. هنگامی که CTAB در ساختار پوشش قرار می‌گیرد، مرحله‌ی اول خروج مواد فرار در بازه‌ی ۱۰۰ تا ۱۹۵ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد که کمتر از دمای آغاز تجزیه CTAB خالص است. در محدوده دمایی ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، حدود ۳ درصد کاهش وزن دیده می‌شود که احتمالاً مربوط به خروج آب باقیمانده در ساختار و تراکم گروه‌های سیلانول است. موجود در ساختار پوشش، دارای حالت بی‌شکل بوده و به همین علت دمای آغاز خروج آن کمتر از CTAB خالص با حالت بلورین است. علاوه بر این، در CTAB خالص تجزیه با شکست گروه‌های متیل موجود در بخش CH₃Br آغاز شده می‌شود. ولی هنگامی که CTAB در ساختار پوشش قرار می‌گیرد، خروج عامل فعال سطحی، با تبدیل شدن الکان به آلكن آغاز می‌شود [۳۱].



شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس کوچک-زاویه پوشش تهیه شده با محلول‌های پیرسازی شده در چهار و هفت روز



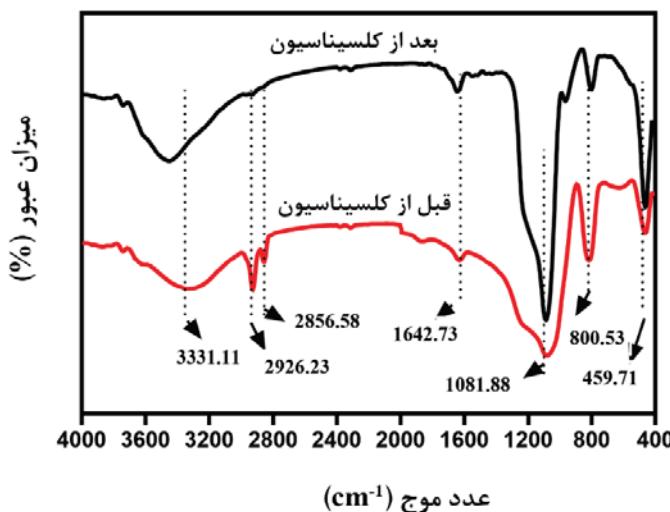
شکل ۴: نتایج آزمون وزن‌سنجی حرارتی (الف) آزمون DTG-TGA برای CTAB خالص (ب) آزمون TGA برای CTAB خالص و پوشش ساخته شده

گرچه روش وزن‌سنجی حرارتی یک روش قابل اعتماد برای تعیین دمای خروج عوامل سطحی است؛ ولی برای بررسی تغییرات ایجاد شده در ساختار با تغییر دما کافی نیست. برای این کار، از آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه استفاده شد. یکی دیگر

از اهداف این آزمون، بررسی تراکم چارچوب سیلیسی در ساختار مزوفاز در حین خشکایش و کلسینه کردن است. در شکل (۵) نتایج آزمون طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه پوشش مزوسیلیس قبل و بعد از کلسینه کردن دیده می‌شود.

پیک‌های $2856/28$ و $2926/23$ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند C-H است. CTAB یک عامل فعال سطحی کاتیونی بوده و در ساختار خود دارای گروه‌های $-CH_2-$ و $-CH_3-$ است. تجزیه و از بین رفتن عامل فعال سطحی، در شدت این سه پیک تأثیر خواهد گذاشت و از این‌رو روشی برای تشخیص خروج مواد فوار است [۳۲]. با کلسینه کردن در دمای 450°C سانتی‌گراد، این سه پیک به طور کامل از بین رفته‌اند. این مشاهده نشان می‌دهد که در اثر کلسیناسیون بخش قابل توجهی از عامل فعال سطحی خارج شده است. پیک موجود در $1081/88\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی متقارن نامتقارن پیوند Si-O-Si نسبت داده شده و پیک‌های موجود $459/53$ و $800/71\text{ cm}^{-1}$ نیز به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و ارتعاشات خمشی این پیوند هستند. با انجام کلسیناسیون و افزایش دما، شدت این سه پیک افزایش یافته و تیزتر می‌شوند. این افزایش شدت، ناشی از افزایش اتصالات عرضی شبکه سیلیسی است.

در محدوده عدد موج 3000 cm^{-1} تا 3600 cm^{-1} یک پیک جذبی پهن به مرکزیت $3331/11\text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود که این پیک به علت پیوند هیدروژنی گروه سیلانول با مولکول‌های آب جذب شده در سطح پوشش، ظاهر می‌شود. پیک موجود در $1642/73\text{ cm}^{-1}$ نیز بیانگر ارتعاشات خمشی رطوبت است که به صورت فیزیکی در سطح جذب شده است [۳۳].

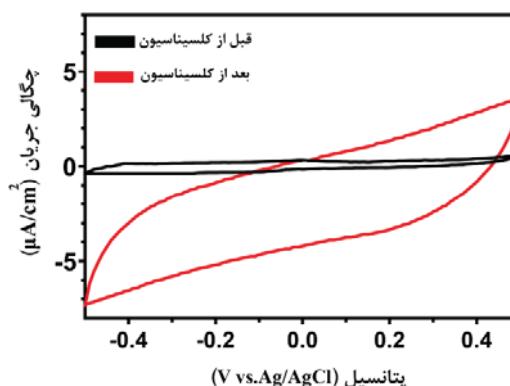


شکل ۵: طیف عبوری طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه نمونه

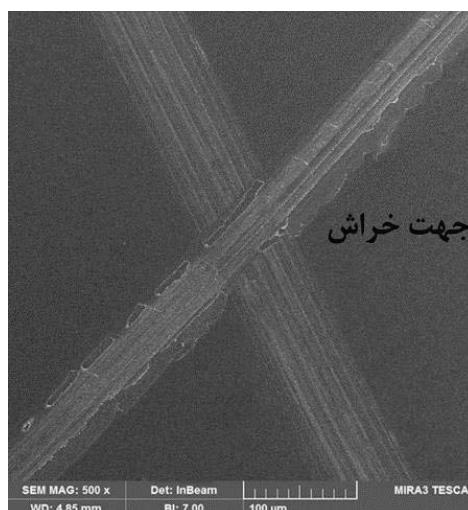
به منظور بررسی دقیق‌تر و حصول اطمینان از سالم بودن پوشش‌ها، از روش ولتاوتمتری چرخه‌ای که یک آزمون الکتروشیمیایی است، استفاده شد. در این روش بر مبنای عبور یون از تخلخل‌های موجود در پوشش و انجام واکنش اکسایش-کاهش یون موجود در الکترولیت، یک جریان الکتریکی ایجاد می‌شود که میزان آن وابسته به اندازه و بار الکتریکی مولکول عبور کننده است. همان‌طور که در شکل (۶) دیده می‌شود، قبل از اینکه پوشش کلسینه شود، اثری از جریان دیده نمی‌شود. عدم وجود جریان حاکی از کیفیت مناسب پوشش ساخته شده و عدم وجود ترک در آن است. هنگامی که عامل فعال سطحی در اثر کلسیناسیون از ساختار خارج می‌شود، تخلخل‌های ساختار ایجاد شده و پیش از اینکه یون عبور کننده به سطح الکترود برسد، از میان حفرات عبور کرده و از خود جریان نشان می‌دهد. حال زمانی که عامل فعال سطحی از ساختار خارج نشده باشد، نباید جریان ایجاد شود [۳۴]. این نتیجه در نمونه‌ای که به مدت ۱۲ ساعت در دمای 100°C سانتی‌گراد تحت پایدارسازی قرار گرفته است، به خوبی مشهود است.

یکی از روش‌های بررسی چسبندگی پوشش به زیرلایه، آزمون X-Cut است. در این آزمون میزان پوشش جدا شده از زیرلایه به عنوان معیاری از چسبندگی پوشش مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این پژوهش مقدار پوشش چسبیده به چسب بسیار ناجیز و با ترازوی با دقت چهار رقم اعشار قابل اندازه‌گیری نبود؛ بنابراین برای بررسی دقیق‌تر، تصویر میکروسکوپ الکترونی محل خراش روی نمونه تهیه شد. این تصویر در شکل (۷) دیده می‌شود. این شکل نشان می‌دهد که خراش ایجاد شده منجر به تغییر شکل

پلاستیک در نمونه شده و بخشی از پوششی را از سطح جدا کرده است؛ اما این جداش به اندازه‌ای نبوده است که پوشش کاملاً از سطح جدا شود و به چسب بچسبد. چسبندگی زیاد پوشش مزوسیلیس به زیر لایه می‌تواند به چند عامل مربوط باشد. اول اینکه پوشش مزوسیلیس از نظر ترکیب شیمیایی دارای ترکیب نزدیکی به شیشه بوده و تمایل به چسبندگی در آن بیشتر است. دومین علت به نقش اسید در سل بر می‌گردد. هنگامی که در ساخت سل سیلیسی از اسید استفاده می‌شود، پیوندهای عرضی قوی میان الیگومرهای سیلیس ایجاد می‌شود [۳۵]. این نتایج نیز نشان می‌دهد دمای مورد استفاده، استحکام استحکام قابل توجه را ایجاد کرده است.



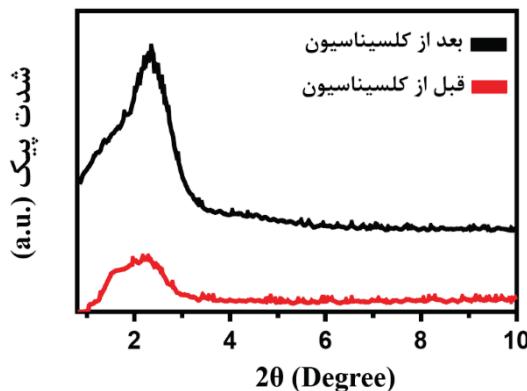
شکل ۶: نمودار ولتاوری چرخه‌ای نمونه قبل و بعد از کلسیناسیون



شکل ۷: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر خراش بر روی نمونه

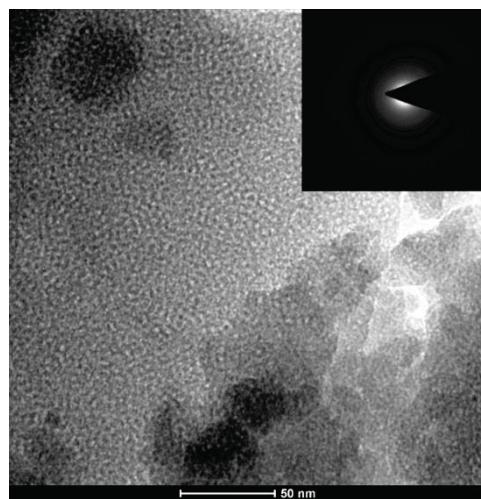
شکل (۸) الگوی پراش اشعه ایکس کوچک-زاویه نمونه را در دو حالت قبل و بعد از کلسیناسیون نشان می‌دهد. هنگامی پوشش کلسینیه می‌شود، شدت پیک حدوداً افزایش می‌یابد. این مشاهده بدین علت است که پیک‌های موجود در طیف این مواد از نوع بازتاب درجه دوم هستند که تفرق در آن‌ها در اثر تفاوت دوره تکرار در چگالی الکترونی بین زمینه سیلیسی و تخلخل‌ها در زوایای کوچک‌تر از ۱۰ درجه رخ می‌دهد [۳۶]. هرچه اختلاف چگالی الکترون و زمینه سیلیسی بیشتر باشد، شدت پیک بیشتر می‌شود؛ بنابراین وقتی پوشش کلسینیه می‌شود، این اختلاف بیشتر شده و شدت پیک چند برابر می‌شود. مقایسه پیک مشخصه در حالت قبل و بعد از کلسیناسیون می‌تواند میزان انقباض را نیز نشان دهد. چون فرآیند خودآرایی در دمای انتاق و شرایط اسیدی انجام می‌شود، مقداری از سیلانول واکنش نکرده باقی می‌ماند و در حدود ۲۵ درصد انقباض ایجاد می‌شود. با انجام خشکایش در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، میزان پیوندهای عرضی افزایش و انقباض کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج این آزمون، میزان انقباض در این پوشش حدود ۲/۶ درصد است. این میزان انقباض بسیار کم بوده و حاکی از انتخاب مناسب بودن شرایط خشکایش است. پوشش

حاوی CTAB دارای یک پیک نسبتاً تیز در $2\theta = 20^\circ / 35^\circ$ است که نشان دهنده ایجاد یک ساختار مزومتخلخل است. با توجه به مراجع، این ساختار به تقارن Pm3n که دارای تخلخل های مکعبی است، نسبت داده می شود [۳۷].



شکل ۸: الگوی پراش اشعه ایکس کوچک-زاویه در دو حالت قبل و بعد از کلسینه کردن

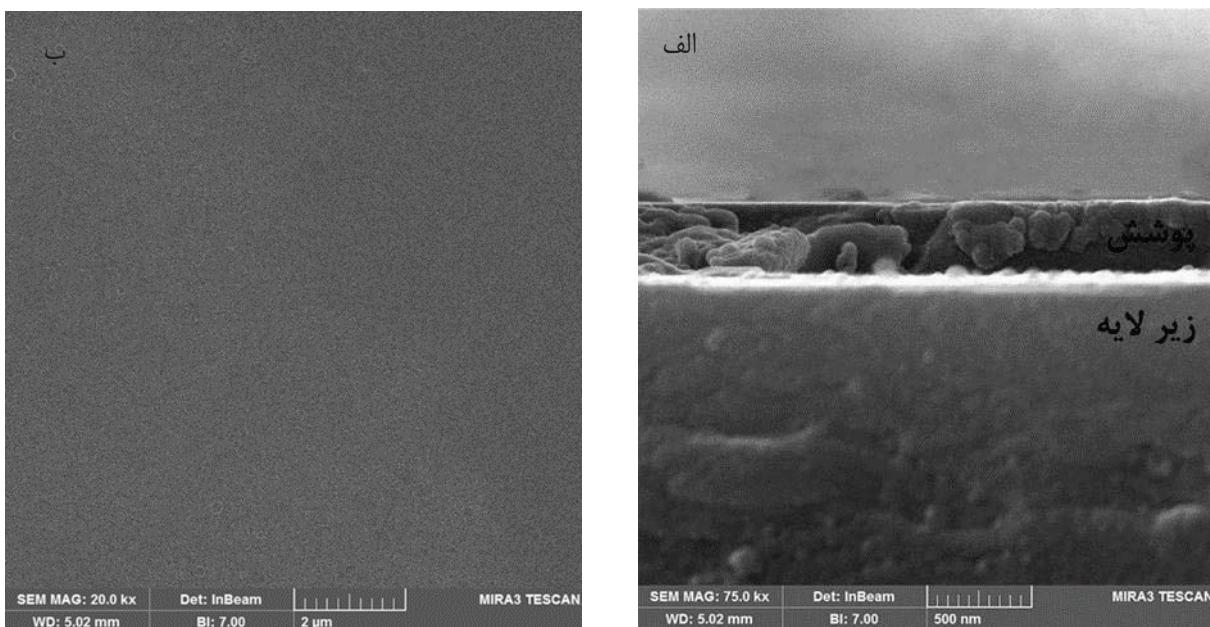
از میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا برای مشاهده مستقیم ساختار مزومتخلخل استفاده شد. همان طور که در شکل (۹) دیده می شود، این نمونه دارای ساختار منظم بوده و نوع نظم از حالت مکعبی است. اندازه تقریبی تخلخل نیز در این تصویر مشهود است. عدم وجود نقطه های نورانی در تصویر پراش در ناحیه منتخب^۱، تأییدی بر وجود ساختار آمورف این پوشش هاست. این مشاهده به علت کمتر بودن دمای کلسیناسیون نمونه ها از دمای بلوری شدن سیلیس در شرایط تعادلی، دور از انتظار نبود.



شکل ۹: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه

اگرچه میکروسکوپ الکترونی عبوری ابزار ویژه ای در مشخص کردن ساختار و ریختشناسی مواد محسوب می شود، دستیابی به یک تصویر مناسب از نمونه در این روش وابسته به شرایط آزمایش مانند تمرکز عدسی های الکترومغناطیسی، ضخامت نمونه و موارد دیگر است و به دلیل آماده سازی بسیار سخت نمونه، مشاهده تصویر مقطع عرضی به کمک این میکروسکوپ بسیار مشکل و نیز تابع شانس است تا بتوان مقطعی نازک و با ضخامت مناسب در ناحیه مشاهده و در زاویه دقیقاً عمود بر مقطع پیدا کرد. در این پژوهش مقطع عرضی و سطح نمونه به کمک میکروسکوپ الکترونی رویشی مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل (۱۰) دیده می شود، این نمونه دارای ضخامتی در حدود ۵۰۰ نانومتر بوده و این پوشش کاملاً پیوسته بوده است. همچنین اتصال ظاهری مناسبی میان پوشش و زیر لایه دیده شده و هیچ گیستگی در مقیاس مورد بررسی دیده نمی شود. تصویر سطح این پوشش نیز حاکی از یکنواختی و عدم موجود ترک در آن است. لازم به ذکر است که در پوشش های مزو سیلیس به علت اندازه بسیار کوچک

^۱ Selected Area Diffraction (SAD)



شکل ۱۰: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش (الف) سطح مقطع نمونه (ب) سطح نمونه

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش پس از تعیین شرایط سنتز، پوشش مزوسیلیس به روش پوشش دهی چرخشی ساخته و مشخصه‌یابی شد. مهم‌ترین نتایج این تحقیق به شرح زیر است. با افزایش مدت زمان پیرسازی از ۴ به ۷ روز، میزان نظم افزایش یافت و از این رو مدت زمان بهینه پیرسازی ۷ روز تعیین شد. نتایج آزمون وزن‌ستجی حرارتی نشان داد که دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، دمای مناسبی برای ساخت یک پوشش مزومنتلخلخل است. استحکام مکانیکی مناسب و چسبندگی زیاد پوشش به زیرلایه نیز تأیید دیگری بر انتخاب درست این دما برای خروج عامل فعال سطحی بود. پس از خروج عامل فعال سطحی در این دما، پوشش مزومنتلخلخل سیلیس با اندازه تخلخلی در حدود ۳ نانومتر به دست آمد. نتایج آزمون پراش اشعه ایکس کوچک-زاویه و میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز گواهی بر ایجاد یک ساختار مزومنتلخلخل منظم مکعبی بودند. بررسی‌های ریزساختاری نیز نشان از کیفیت سطحی مناسب و یکپارچگی پوشش اعمال شده داشتند.

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسنده‌گان بیان نشده است.

تقدیر و تشکر

نویسنده‌گان از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره) و پژوهشگاه نیرو قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- [1]. C. Hayward, P.C. Alberius, E.J. Kramer, B.B. F.Chmelka, "Thin Films of Bicontinuous Cubic Mesostructured Silica Templated by a Nonionic Surfactant", *Langmuir*, Vol. 20, 5998-6004, 2004.
- [2]. K. Flodström, and A. Viveka Alfredsson, "Influence of the Block Length of Triblock Copolymers on the Formation of Mesoporous Silica", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.59, 167-176, 2004.
- [3]. F. Fangting Chi, L. Yan, H. Yan, J. Jiang, H. Lv, X. Yuan, "Ultralow-refractive-index Optical Thin Films through Nanoscale Etching of Ordered Mesoporous Silica Films", *Optics letters*, Vol. 37,1406-1409, 2012.
- [4]. J.Y. Chen, F.M. Pan, L. Chang, A.T. Cho, K.J. Chao, "Thermal Stability of Trimethylsilylated Mesoporous Silica Thin Films as the Ultralow-k Dielectric for Copper Interconnects", *Journal of Vacuum Science &*

- Technology B, Vol. 23, 2034-2040, 2005.
- [5]. M. Saadaoui, I. Fernandez, G. Luna, P. Diez, S. Campuzano, N. Raouafi, A. Sánchez, J.M. Pingarron, R. Villalonga, "Label-free Electrochemical Genosensor Based on Mesoporous Silica Thin Film", *Analytical and Bio analytical Chemistry*, Vol. 408, 7321-7327, 2016.
- [6]. C. Jeffrey Brinker and D.R. Dunphy, "Morphological Control of Surfactant-Templated Metal Oxide Films", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 11, 126-132, 2006.
- [7]. J. Jung, J.B. BAE, B.S. BAE, "Preparation and Characterization of Structurally Stable Hexagonal and Cubic Mesoporous Silica Thin Films", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 31, 179-183, 2004.
- [8]. S.B. Jung, C. Han, H.H. Park, "Electrical And Mechanical Properties of Surfactant-Templated Mesoporous Silica Thin Films Using Brij-76 Surfactant", *Applied Surface Science*, Vol. 244, 47-50, 2004.
- [9]. J. Karen, S. Edler, J. Roser, "Growth and Characterization of Mesoporous Silica Films", *International Reviews in Physical Chemistry*, Vol. 20, 387-466, 2001.
- [10]. Tatsuo Kimura, "Evaporation-Induced Self-Assembly Process Controlled For Obtaining Highly Ordered Mesoporous Materials with Demanded Morphologies", *the Chemical Record*, Vol. 16, 445-457, 2016.
- [11]. D. Gross, C. Boissiere, L. Nicole, C. Sanchez, "Preparation Treatment and Characterization of Nano Crystalline Mesoporous Ordered Layers", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 40, 141-154, 2006.
- [12]. S.B. Jung, T.J. Ha, H.H. Park, "Roughness and Pore Structure Control of Ordered Mesoporous Silica Films for the Enhancement of Electrical Properties", *Journal of Applied Physics*, Vol. 101, 91-99, 2007.
- [13]. F. Ye, D.A. Higgins, M.M. Collinson, "Probing Chemical Interactions at the Single-Molecule Level in Mesoporous Silica Thin Films", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, 6772-6780, 2007.
- [14]. T. Nasir, L. Shao, Y. Han, R. Beanland, N. Bartlett, A.L. Hector, "Mesoporous silica films as hard templates for electrodeposition of nanostructured gold", *Nanoscale Adv*, 4, 4798-4808, 2022.
- [15]. N. Ehlert, M. Badar, A. Christel, S. Lohmeier, T. Luessenhop, S. Stieve, T. Lenarz, P. Mueller, P. Behrens, "Mesoporous Silica Coatings for Controlled Release of the Antibiotic Ciprofloxacin from Implants", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, 752-760, 2011.
- [16]. S. Zhou, D.M. Schlipf, E.C. Guilfoil, S.E. Rankin, B.L. Knutson, "Lipid Pore-Filled Silica Thin-Film Membranes for Biomimetic Recovery of Dilute Carbohydrates", *Langmuir*, Vol. 33, 14156-14166, 2017.
- [17]. V. Boffa, J.E.T. Elshof, D.H.A. Blank, "Preparation of Templated Mesoporous Silica Membranes on Macroporous A-Alumina Supports via Direct Coating Of Thixotropic Polymeric Sols", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 100, 173-182, 2017.
- [18]. X. Wang, R. Xiong, G. Wei, "Preparation of Mesoporous Silica Thin Films on Polystyrene Substrate by Electrochemically Induced Sol-Gel Technique", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, 2187-2192, 2010.
- [19]. M. Sibeaud, C. Croutxé-Barghorn, S. Rigolet, L. Michelin, B. Lebeau, L. Vidal, A. Chemtob, "Scaling-Up of Mesoporous Silica Films via an Eco-Efficient UV Processing Method. Part 2: Photo Induced Calcination", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 267, 235-241, 2018.
- [20]. J. Pana, and W. Lee, "Selective Control of Cubic and Hexagonal Mesophases for Titania and Silica Thin Films with Spin-Coating", *New Journal of Chemistry*, Vol. 29, 841-846, 2005.
- [21]. N. Pal and A. Bhaumik, "Soft Templating Strategies for the Synthesis of Mesoporous Materials: Inorganic, Organic-Inorganic Hybrid and Purely Organic Solids", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 189, 21-41, 2012.
- [22]. S. Maranhão, L. Silva, A.F. Michels, F. Horowitz, J. Matos, M. Fantini, "Structure and Morphology of SBA-15 Thin Films on Different Substrates", *Brazilian Journal of Physics*, Vol. 44, 346-355, 2014.
- [23]. A. Chouquet, C. Heitz, E. Sondergard, P. Albouy, M. Klotz, "The Influence of the Nature of the Substrate on the Ordering of Mesoporous Thin Films", *Thin Solid Films*, Vol. 495, 40-44, 2006.
- [24]. D. Gross, A.R. Balkenende, P.A. Albouy, F. Babonneau, "Structural Analysis of Hexagonal Mesoporous Silica Films Produced from Triblock-Copolymer-Structuring Sol-Gel", *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 129, 673-683, 2000.
- [25]. K. Flodström, K. and A. Viveka Alfredsson, "Influence of the Block Length of Triblock Copolymers on the Formation of Mesoporous Silica", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 59, 167-176, 2003.
- [26]. K. Holmberg, B. B. Jonsson, B. Kronberg, B. Lindman, "Surfactants and Polymers in Aqueous Solution (2th edn)", New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.
- [27]. M. Klotz, A. Ayral, C. Guizard, L. Cot, "Synthesis Conditions for Hexagonal Mesoporous Silica Layers", *Journal of Material Chemistry*, Vol. 10, 663-669, 2000.
- [28]. R. Campbell, M.G. Bakker, G. Havrilla, V. Montoya, E.A. Kenik, M. Shamsuzzoh, "Preparation of Mesoporous Silica Templated Metal Nanowire Films on Foamed Nickel Substrates", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 97, 114-121, 2006.
- [29]. S. Naik, M. Ogura, H. Sasakura, Y. Yamaguchi, Y. Sasaki, T. Okubo, "Phase and Orientation Control of Mesoporous Silica Thin Film via Phase Transformation", *Thin Solid Films*, Vol. 495, 11-17, 2006.
- [30]. Makoto Ogawa, "Formation of Novel Oriented Transparent Films of Layered Silica-Surfactant Nanocomposites", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 116, 7941-7942, 1994.
- [31]. M. Keene, R. Gougeon, R. Denoyel, R. Harris, J. Rouquerol, P. Llewellyn, "Calcination of the MCM-41 Mesophases: Mechanism of Surfactant Thermal Degradation and Evolution of the Porosity", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 9, 2843-2850, 1999.
- [32]. D. Kundu, H.S. Zhou, and I. Honma, "Thermally Induced Structural Changes of Lamellar and One-



- Dimensional Hexagonal Mesoporous Silica Thin Films”, Journal of materials science letters, Vol. 17, 2089-2092, 1998.
- [33]. Y. Liu, M. Tu, J. Zhang, Z. Song, Y. Tang, “Synthesis of Hydrophobic Mesoporous Silica Films Using poly(dimethylsiloxane)-poly(ethylene oxide) (PDMS-PEO) as Co-template”, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 145, 182-187, 2011.
- [34]. A. Goux, M. Etienne, E. Aubert, C. Lecomte, J. Ghanbaja, A. Walcarius, “Oriented Mesoporous Silica Films Obtained by Electro-Assisted Self-Assembly (EASA)”, Chemistry of Materials, Vol. 21, 731-741, 2009.
- [35]. J. Sun, C. Zhang, R. Dinga, Y. Xu, “Effect of Post-Treatment on Ordered Mesoporous Silica Antireflective Coating”, RSC Advances, Vol. 4, 50873-50881, 2014.
- [36]. Y. Hwang, K. Patil, S. Jhung, J. Chang, Y. Ko, S. Park, “Control of Pore Size and Condensation Rate of Cubic Mesoporous Silica Thin Films Using a Swelling Agent”, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 78, 245-253, 2005.
- [37]. D. Grosso, C. Boissiere, L. Nicole, C. Sanchez, “Preparation Treatment and Characterization of Nano Crystalline Mesoporous Ordered Layers”, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 40, 141-154, 2006.



Determining the Conditions of Mesoporous silica Coatings Synthesis via Evaporation Induced Self-Assembly on Glass Substrate

Fateme Hassan-Aghaei and Mohamad Masoud Mohebi*

Department of Materials Science & Engineering, Faculty of Technical & Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

* m.m.mohebi@ikiu.ac.ir

Abstract: Among various forms of mesoporous silica materials, mesoporous coatings are one of the most favorable in various applications such as optics, electronics, different types of sensors, corrosion protection coatings, etc. To investigate the fabrication of process and its effect on coating properties, in this study, single-layer mesoporous silica coating fabricated by Evaporation Induced Self-Assembly method and Cetrimonium bromide was used as the structure-directing agent. After preparing the stable solution and aging it for 7 days, the deposition was performed by the spin coating method and in order to remove the template, the sample was calcined for 4 hours at 450°C. To evaluate the fabrication conditions, the stability of the sol and surfactant removal process were studied. The sample was exhaustively characterized by low-angle X-ray diffraction and electron microscopy. The results of the tests showed a continuous and very smooth coating with a thickness of 500 nm and had an ordered structure with a pore size of 3 nm.

Keywords: Coating, Mesoporous silica, Porosity, Self-Assembly.