



تأثیر شیمی سل-ژل بر خواص ترشوندگی و مورفولوژی پوشش‌های سیلیکا

مائده رمضان^۱، محمد رضا واعظی^۱، اصغر کاظم زاده^۲

^۱ پژوهشکده نانو تکنولوژی و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی (دانشجوی دکترا، دانشیار)

^۲ پژوهشکده نیمه هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی (دانشیار)

چکیده

در این مقاله، فیلم سیلیکای آبگریز به روش سل-ژل یک مرحله‌ای از پیش ماده اتیل تری اتوکسی سیلان (ETES)، ایزو اکتیل تری متوکسی سیلان (Iso-OTMS) به عنوان عامل آبگریز، اتانول (EtOH) به عنوان حلال و آمونیوم هیدروکسید (NH₄OH) به عنوان کاتالیزور بر روی زیرلایه شیشه‌ای سنتز گردید. هدف اصلی در این تحقیق، بررسی پارامترهای مؤثر بر واکنش سل-ژل مانند کاتالیزور آمونیوم هیدروکسید، حلال اتانول و مقدار آب واکنش بر خواص ترشوندگی و مورفولوژی سطح می‌باشد. نتایج نشان دادند که با تغییر نسبت مولی EtOH و H₂O، NH₄OH نانوذرات سیلیکا در اندازه‌های متفاوت از محدوده ۴۱/۲۴ nm تا ۸۶/۱۶ nm حاصل شد. فیلم‌های سیلیکا توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، اندازه‌گیری زاویه تماس (CA) شناسایی شدند.

واژه‌های کلیدی: سطوح آبگریز؛ پوشش سیلیکا؛ شیمی سل-ژل؛ ترشوندگی.

مقدمه

رفتار ضد آبی سطوح جامد، یکی از مهمترین ویژگی‌ها در سطح می‌باشد که در هر دو زمینه تئوری و صنعتی کاربرد دارد. ترشوندگی در یک سطح جامد به خواص شیمیایی و مورفولوژی آن سطح بستگی دارد. تلاش‌های زیادی در جهت ساخت سطوح ضد آب انجام شده است. از این رو روش‌هایی مانند لیتوگرافی^۱، روش سل-ژل، جدایش فازی^۲، تکنیک اسمبلی لایه به لایه^۳، و غیره برای ساخت سطوح آبگریز مورد استفاده قرار گرفتند. اما در میان آن‌ها روش سل-ژل بدلیل مزایایی همچون همگنی و خلوص بالا، فرایند در دمای پایین و تولید محصولات خاص از فیلم نازک تا کامپوزیت‌ها با بیشتر مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱-۴]. فرایند سل-ژل یک روش شیمیایی مرطوب شامل واکنش‌های هیدولیز و تراکم است. در روش سل-ژل با تغییر ترکیب مخلوط واکنش، زبری سطح حاصل می‌شود [۵]. لاته و همکارانش پوشش‌های آبگریز با استفاده از متیل تری اتوکسی سیلان^۴ به عنوان پیش ماده و تری متیل اتوکسی سیلان^۵ به عنوان عامل آبگریز بر روی بستر شیشه‌ای سنتز کردند [۶]. آن‌ها گزارش کردند که با افزایش غلظت عامل آبگریز، خصلت آبگریزی فیلم سیلیکا نیز افزایش می‌یابد.

واکنش سل-ژل شامل یکسری واکنش‌های تراکم و هیدرولیز می‌باشد که می‌تواند تحت تأثیر سایر پارامترها مانند آب، حلال، کاتالیزور قرار بگیرد. همچنین این عوامل تأثیر مهمی بر خصلت ترشوندگی و مورفولوژی سطح ایفا می‌کنند که در سایر تحقیقات انجام شده توجه زیادی به این مسئله نشده است. در این تحقیق، تأثیر دیگر پارامترهای مؤثر بر واکنش سل-ژل مانند مقدار آب، حلال و غلظت کاتالیزور و اثرات آن‌ها بر مورفولوژی و آبگریزی فیلم‌های سیلیکا بررسی شد. به همین منظور نسبت مولی هر یک از پارامترها در واکنش و واکنش سل-ژل تغییر داده شد.

مواد و روش تحقیق

مواد شیمیایی مورد استفاده جهت سنتز پوشش آبگریز شامل؛ اتانول (۹۹٪، مرک، آلمان)، اتیل تری اتوکسی سیلان (۹۷٪، سیگما-آلدریچ آلمان)، ایزواکتیل تری متوکسی سیلان (۹۷٪، سیگما-آلدریچ آلمان)، آمونیاک (۲۸٪، مرک، آلمان) و آب دی یونیزه برای تهیه کاتالیزور را شامل می‌شوند. آلکوسل سیلیکا برای تهیه پوشش آبگریز به روش یک مرحله ای سل-ژل سنتز شد. آلکوسل‌ها با مخلوط کردن ETES، Iso-OTMS، اتانول، آب و آمونیوم هیدروکسید در نسبت‌های مولی مختلف سنتز شدند. به منظور تهیه محلول پوشش دهنده سطح با درجات آبگریزی متفاوت، نسبت مولی $H_2O/ETES$ از ۲/۳ تا ۱۴/۳ تغییر داده شد. نسبت مولی

^۱ . Lithography
^۲ . Phase separation
^۳ . Layer-by-layer assembly technique
^۴ Methyltriethoxysilane
^۵ Trimethylethoxysilane

EtOH/ETES از رنج ۲۰/۲ تا ۴۴/۲ تغییر کرد. همچنین، غلظت هیدروکسید آمونیوم مابین ۲ تا ۸ مولار متغیر بود. این محلول شامل EtOH، ETES، H₂O، Iso-OTMS و NH₄OH به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد تا واکنش هیدرولیز و تراکم کامل شود. سپس بسترها به طور عمودی در سل شفاف غوطه‌ور شده و با سرعت حدود ۵ mm/s خارج شدند. بعد از پوشش‌دهی فیلم‌ها، لایه‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۴۰°C پخت شدند تا با از دست دادن حلال اضافی مانند اتانول و متانول، اتصال کولانسی با سطح بستر ایجاد شود. اندازه و مورفولوژی نانوذرات بر روی بستر پوشش داده شده با طلا بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ (FE-SEM: Hitachi-S۴۱۶۰، Hitachi City، Japan) بررسی شد. مکان نگاری^۲ سطح لایه‌های سیلیکا بوسیله میکروسکوپ نیروی اتمی^۳ (CP، Park scientific instrument، USA) در مد تماسی تجزیه و تحلیل شد. مقدار میانگین جذر مربعی^۴ (RMS) زبری سطح نمونه‌ها با استفاده از نرم افزار نانو محاسبه گردید. بررسی زاویه تماس با اندازه‌گیری زاویه تماس ۴ می‌کرولیتر قطره آب بر روی سه نقطه مختلف از هر نمونه با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مجهز به دوربین (Model، Dataphysics instrument) OCA ۱۰plus در دمای اتاق انجام شد.

نتایج و بحث

در محلول آبی واکنش سل-ژل، گروه‌های الکوکی در ETES با آب واکنش داده تا گروه‌های سیلانول تولید کنند و در نتیجه الکل به عنوان محصول جانبی آزاد می‌شود. سپس این گروه‌ها به صورت کلاسترهای سیلیکا متراکم می‌شوند [۷، ۸]. با استفاده از Iso-OTMS به عنوان عامل سیلایسیون^۵، هیدروژن گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح نانوذرات سیلیکا با گروه‌های آلی و غیر قطبی $\text{Si}-(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ از طریق اتصال سیلوکسان (Si-O-Si) جایگزین می‌شوند (شکل ۱). در فرایند سل-ژل، درجه پلیمریزاسیون سیلان‌ها و خواص ساختاری نانوذرات توسط مقدار آب موجود در محلول پوششی تعیین می‌شود [۹].

به منظور مطالعه اثر مقدار آب واکنش بر زاویه تماس و مورفولوژی نانوذرات سیلیکا نسبت مولی H₂O/ETES: Iso-OTMS: EtOH به ترتیب در ۳۶/۵: ۱: ۱ ثابت نگه داده شد و نسبت مولی H₂O/ETES از ۲/۳ تا ۱۴/۳ تغییر داده شد. شکل ۲ اثر نسب مولی H₂O/ETES (H) در فرایند سل-ژل را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، با افزایش نسبت مولی H تا ۱۰/۳ زاویه تماس افزایش پیدا می‌کند. همانطور که مقدار آب تا حدود ۱۰/۳ افزایش می‌یابد، گروه‌های آلیکوکسید تری اتوکسی سیلان هیدرولیز شده تا گروه‌های سیلانول تولید شوند که این امر منجر به درجه بالایی از واکنش تراکم خواهد شد. همانطور که انتظار می‌رود با افزایش غلظت محلول سیلیکون، ضخامت و زاویه تماس سیلیکا افزایش پیدا می‌کند. اما با افزایش مقدار آب بالاتر از ۱۰/۳ H

^۱. Field emission scanning electron microscopy

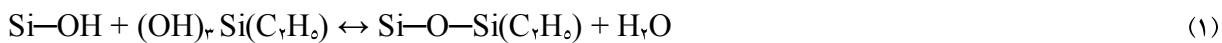
^۲. Topography

^۳. Atomic force microscopy

^۴. Root-Mean-Square

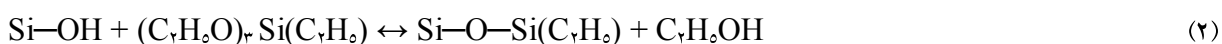
^۵. Silylation agent

زاویه تماس کاهش می‌یابد. همانطور که در معادله ۱ نشان داده شده است، آب به عنوان محصول جانبی در واکنش تراکمی تولید شده و در مقدار آب اضافی، واکنش معکوس (حل شدن سیلیکا) سریعتر از تراکم رخ می‌دهد [۱۰].



به منظور مطالعه اثر غلظت کاتالیزور بازی بر روی مورفولوژی و ترشوندگی لایه سیلیکا، چهار سل مختلف تهیه شدند. نسبت مولی EtOH:ETES: H₂O:Iso-OTMS به ترتیب در مقدار ۱:۶/۳:۱:۳۶/۵ ثابت نگه داشته شدند و غلظت آمونیوم هیدروکسید (C) از ۲ تا ۸ مولار تغییر کرد (شکل ۳). مکانیزم پیشنهادی در شرایط بازی شامل حمله نوکلئوفیلی سیلانول پروتون زدایی شده^۱ بر روی اتم سیلیکون مرکزی می‌باشد. واکنش از نوع SN₂ می‌باشد جایی که سیلانول پروتون زدایی شده با گروه‌های OH⁻ و یا OR⁻ جایگزین می‌شود [۱۱]. با توجه به شکل ۳، با افزایش غلظت باز تا ۴ مولار، زاویه تماس افزایش یافته و پس از آن کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش pH واکنش، بیشتر سیلانول‌ها پروتون خود را از دست داده و سرعت تراکم افزایش می‌یابد. بنابراین سیستم‌های کاتالیز شده، غلظت بالایی از سیلانول واکنش پذیر و تعداد زیادی پیوند سیلوکسان تشکیل شده دارند [۱۲]. اما با افزایش غلظت باز (C > ۴)، واکنش معکوس و حلالیت ذرات سیلیکا رخ خواهد داد که این امر منجر به کاهش زاویه تماس می‌گردد [۱۳].

به منظور ارزیابی اثر حلال بر روی آبگریزی لایه سیلیکا، زاویه تماس قطره آب بر روی فیلم‌های تهیه شده با نسبت‌های مختلفی از EtOH/ETES (S) اندازه گرفته شد. به دلیل حلالیت پایین سیلان‌ها در آب، از حلال‌های متقابل^۲ به عنوان عامل همگن ساز مانند الکل‌ها در فرایند سل-ژل استفاده می‌شود [۱۴]. چندین سل با ثابت نگه داشتن نسبت مولی EtOH/ETES: H₂O:Iso-OTMS به ترتیب در ۱:۶/۳:۱ استنتر شدند و نسبت مولی EtOH/ETES بین ۲۰/۲ تا ۴۴/۲ تغییر داده شد. شکل ۴ اثر افزایش مقدار S را بر روی زاویه تماس لایه سیلیکا نشان می‌دهد. مشاهده شده است که در نسبت مولی پایین تر از S = ۲۰/۲، زاویه تماس با افزایش محتوای نانوذرات در الکوسل افزایش پیدا کرده است [۱۵]. اما در مقادیر بالاتر (S > ۲۰/۲) زاویه تماس روند کاهشی را دنبال می‌کند. زیرا با افزایش مقدار حلال، واکنش معکوس تراکم رخ می‌دهد که در آن گروه‌های الکل جایگزین گروه‌های هیدروکسیل شده و منجر به تولید لیگاند آلكوكسید می‌شوند (معادله ۲) [۱۶].



شکل ۵ (a-c) تصاویر AFM لایه‌های سیلیکا به ترتیب در نسبت‌های مولی مختلف از (C₂ = ۴) NH₄OH, EtOH (S₁ = ۲۰.۲) و H₂O (H₃ = ۱۰.۳) را نشان می‌دهد. لایه‌های سیلیکا مقدار میانگین جذر مربعی (RMS) را به ترتیب در اندازه‌های ۶/۳۲، ۳/۷۶ و ۳/۱۹ nm نشان می‌دهند. ساختار FE-SEM متناظر فیلم‌های

^۱. Deprotonated

^۲. Mutual

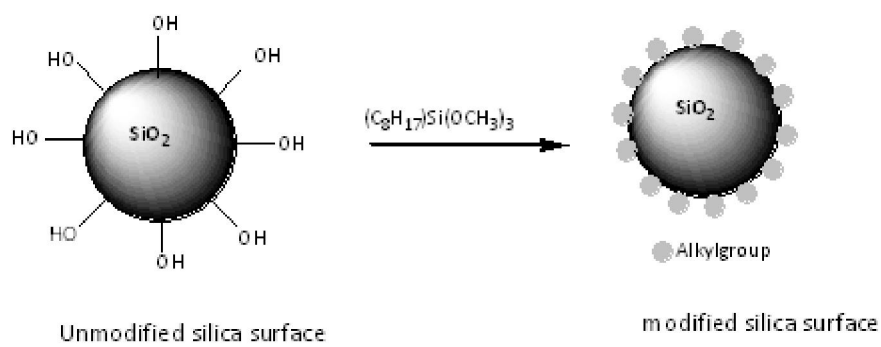
سیلیکا در شکل ۵ (d-f) آورده شده است. از این تصاویر می توان نتیجه گرفت که با تغییر نسبت مولی باز، آب و حلال واکنش، نانو ذرات سیلیکا در اندازه های متفاوت به ترتیب از رنج ۴۲/۲۴ تا ۵۵/۳۳ nm بدست می آیند.

نتیجه گیری

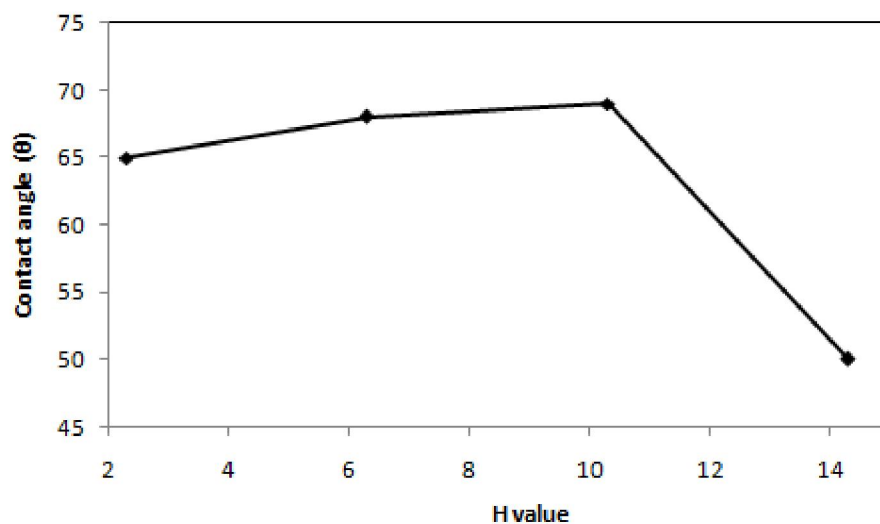
۱. فیلم سیلیکای شفاف و آبگریز به روش یک مرحله ای سنتز شد.
۲. ترشوندگی و ساختار لایه های سیلیکا با تغییر نسبت مولی اجزای واکنش دهنده الكوسل تغییر کردند.
۳. با تغییر نسبت مولی EtOH، NH₄OH و H₂O نانو ذرات در اندازه های مختلف حاصل شد.

مراجع

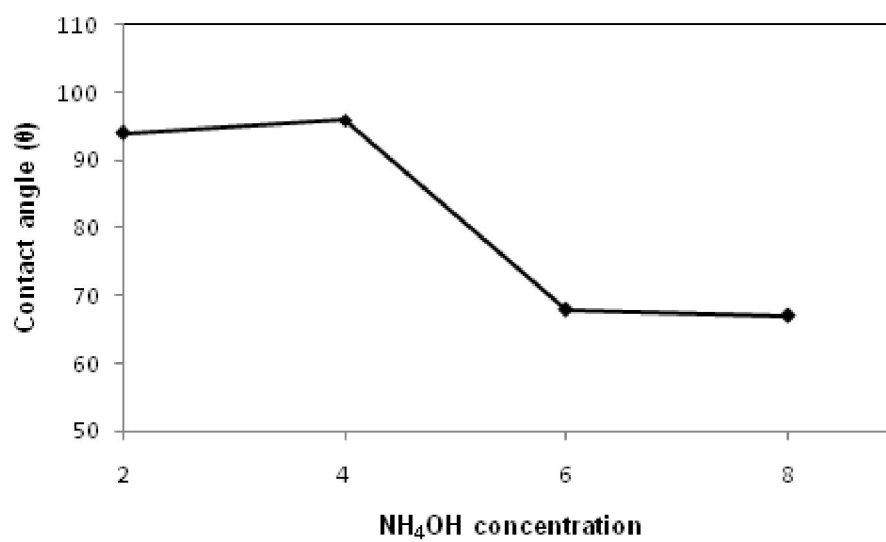
۱. K. Jeevajothi, R. Subasri and K.R.C. Raju, "Transparent, non-fluorinated, hydrophobic silica coatings with improved mechanical properties", *Ceramic International*, ۳۹, ۲۰۱۳, ۲۱۱۱-۲۱۱۶.
۲. V. V. Ganbavle, U. K. H. Bangi, S. S. Latthe, S. A. Mahadik and A. V. Rao, "Self-Cleaning silica coatings on glass by single step sol-gel route", *Surface and Coatings Technology*, ۲۰۵, ۲۰۱۱, ۵۳۳۸-۵۳۴۴.
۳. M. Ma and R.M. Hill, "Superhydrophobic surfaces", *Current Opinion Colloid Interface Science*, ۱۱, ۲۰۰۶, ۱۹۳-۲۰۲.
۴. E. F. Vansant, P. V. D. Voort and K. C. Vrancken, Characterization and chemical modification of the silica surface, Elsevier Science, Netherlands, ۱۹۹۵, pp. ۱۵-۲۴.
۵. S.S. Latthe, S.L. Dhere, C. Kappenstein, H. Imai, V. Ganesan, A.V. Rao, P.B. Wagh and S.C. Gupta, "Sliding behavior of water drops on sol-gel derived hydrophobic silica films", *Applied Surface Science*, ۲۵۶, ۲۰۱۰, ۳۲۵۹-۳۲۶۴.
۶. S.S. Latthe, H. Imai, V. Ganesan and A.V. Rao, "Superhydrophobic silica films by sol-gel co-precursor method", *Applied Surface Science*, ۲۵۶, ۲۰۰۹, ۲۱۷-۲۲۲.
۷. F. Wang, X. Wang, A. Xie, Y. Shen, W. Duan, Y. Zhang and J. Li, "A simple method for preparation of transparent hydrophobic silica-based coatings on different substrates", *Applied Physics Part A*, ۱۰۶, ۲۰۱۲, ۲۲۹-۲۳۵.
۸. S.L. Dhere, S.S. Latthe, C. Kappenstein, G.M. Pajonk, V. Ganesan, A.V. Rao, P.B. Wagh and S.C. Gupta, "Transparent water repellent silica films by sol-gel process", *Applied Surface Science*, ۲۵۶, ۲۰۱۰, ۳۶۲۴-۳۶۲۹.
۹. B. Arkles, "Tailoring Surfaces with Silanes", *Chemtech*, ۷, ۱۹۷۷, ۷۶۶-۷۷۸.
۱۰. C. J. Brinker, "Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure", *Journal Non-Crystalline Solids*, ۱۰۰, ۱۹۸۸, ۳۱-۵۰.
۱۱. C. J. Brinker and G.W. Scherer, Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing, Academic Press, Inc., New York, ۱۹۹۰, pp. ۲۳۵-۲۵۵.
۱۲. L. L. Hench and J. K. West, "The Sol-Gel Process", *Chemical Review*, ۹۰, ۱۹۹۰, ۳۳-۷۲.
۱۳. D.Y. Nadargi, J.L. Gurave, N.E. Hawaii, A.V. Rao and M. Koebel, "Synthesis and characterization of transparent hydrophobic silica thin films by single step sol-gel and dip coating", *Journal of Alloy and Compound*, ۴۹۶, ۲۰۱۰, ۴۳۶-۴۴۱.
۱۴. H. E. Bergna, The Colloid Chemistry of Silica, American Chemical Society, Washington, DC ۱۹۹۴, pp. ۷-۱۱.
۱۵. S.D. Bhagat, Y.H. Kim and Y.S. Ahn, "Room temperature synthesis of water repellent silica coatings by the dip coat technique", *Applied Surface Science*, ۲۵۳, ۲۰۰۶, ۲۲۱۷-۲۲۲۱.
۱۶. R. Zarraga and D. E. Gasca, "Solvent effect on TEOS film formation in the sand stone consolidation process", *Journal of. Cervantes*, ۱, ۲۰۰۲, ۳۹۷-۴۰۲.



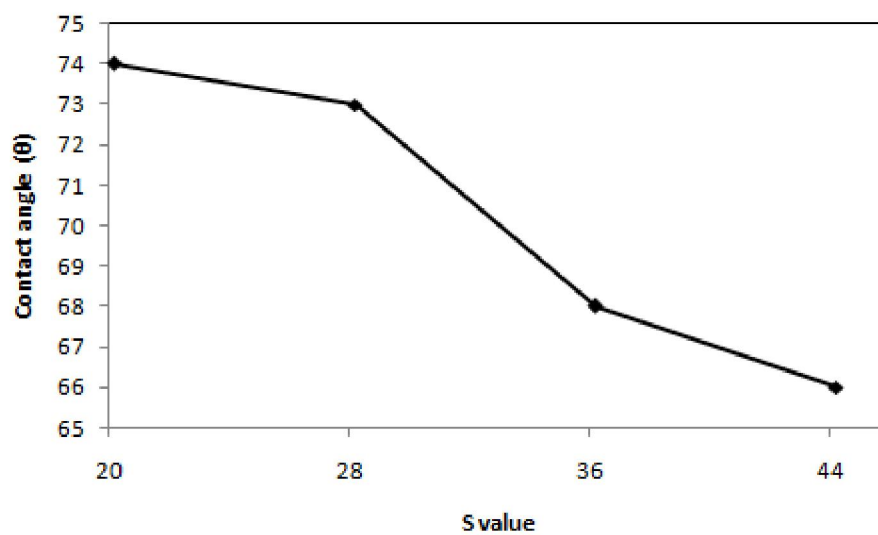
شکل ۱: طرح شماتیک جایگزین شدن گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های آلی Iso-OTMS در آلکوسل.



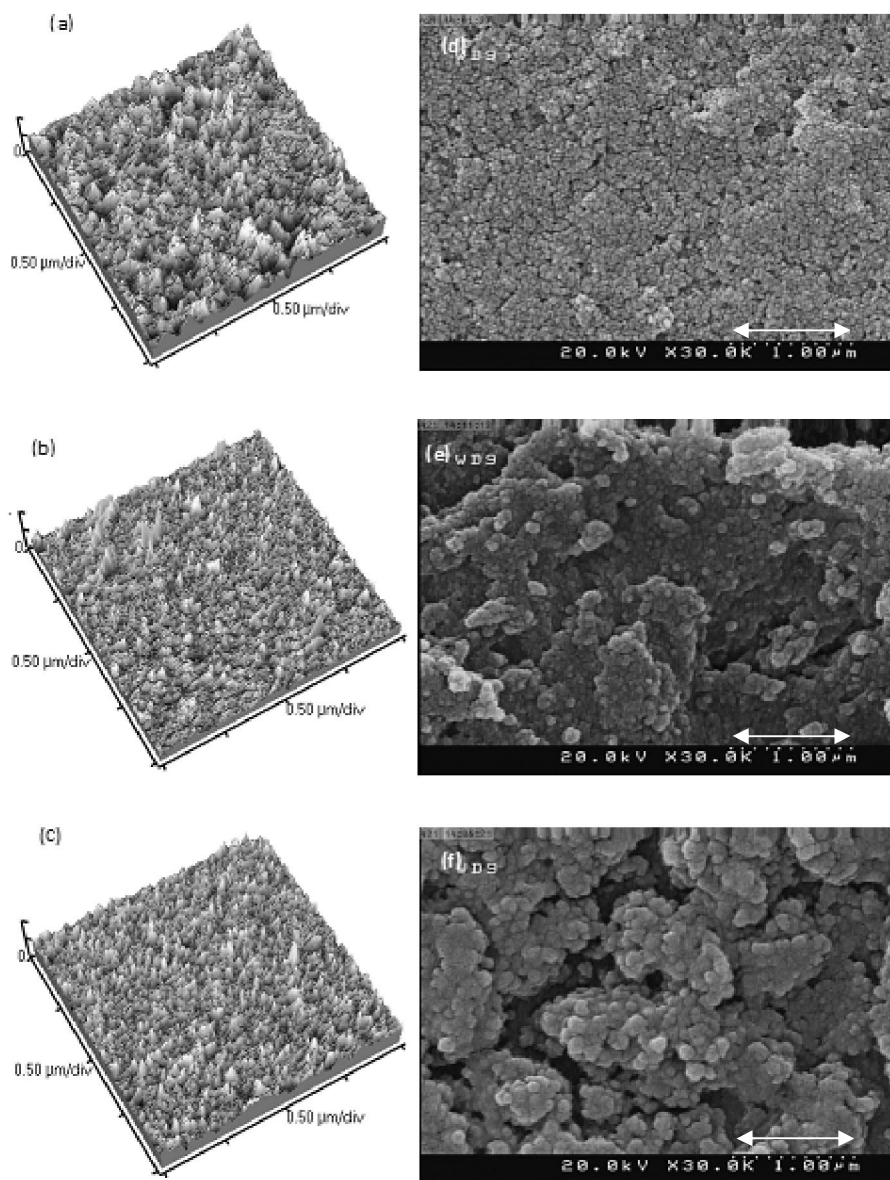
شکل ۲: اثر نسبت مولی H₂O/ETES (H) بر روی زاویه تماس قطره آب.



شکل ۳: اثر غلظت باز (C) بر روی زاویه تماس قطره آب.



شکل ۴: اثر نسبت مولی EtOH/ETES (S) بر روی زاویه تماس قطره آب



شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی لایه‌های سیلیکای تهیه شده از (a) $S_1 = 20/2$ ، (b) $H_2 = 10/3$ و (c) ϵ و $C_2 =$ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی - گسیل میدانی متناظر (d-f) لایه‌های سیلیکا بر روی بستر شیشه‌ای.