

بررسی اثر حضور CTAB بر ترشوندگی پوشش اکسید کبالت نانوساختار تهیه شده به روش هیدروترمال

بابک کبیری، رضا نوروزیگی* و المیرا ولایی

دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، آزمایشگاه تحقیقاتی نانومواد و تکنولوژی سطح

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۹/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۱۰/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۱۱/۱۲

چکیده

در این پژوهش، سطح فوق آبریز اکسید کبالت بر روی توری فلزی از جنس استیل زنگ‌نزن با اندازه مش ۴۰۰ بدون استفاده از هیچ گونه مواد شیمیایی کاهش دهنده انرژی سطحی به صورت تک مرحله‌ای با استفاده از روش هیدروترمال در حضور سورفکتانت کاتیونی CTAB تهیه شده است. جهت مشخصه‌یابی پوشش نانوساختار سنتز شده، از آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) استفاده شده است. همچنین برای بررسی ویژگی ترشوندگی سطح نمونه‌های ساخته شده از آنالیز زاویه تماس استاتیک قطره آب و پسماند زاویه تماس استفاده شده است. تصاویر SEM نشان داد که نمونه سنتز شده در حضور CTAB با نسبت مولی ۰/۱۵ نسبت به پیش‌ماده نیترات کبالت منجر به رشد یکنواخت ساختار علفی مانند اکسید کبالت متشکل از نانومیله‌های با طول چند میکرومتر و اندازه قطر کمتر از ۷۰ nm می‌گردد. نتایج بدست آمده تأیید کرد که حضور CTAB سبب تقویت خواص فوق آبریزی و همچنین کاهش چسبندگی قطره آب به سطح می‌گردد که از ویژگی بسیار مهم برای کاربردهای عملی این سطوح است. انحراف معیار زاویه تماس‌های اندازه گرفته بر روی سطح سنتز شده در حضور CTAB حدود ۱/۲° بدست آمد که این مقدار نسبت به نمونه سنتز شده بدون حضور آن حدود ۳° کاهش داشته است که نشان‌دهنده یکنواختی پوشش و همچنین همگن بودن ترشوندگی نمونه ساخته شده در حضور CTAB است.

واژه‌های کلیدی: سطح فوق آبریز، اکسید کبالت، CTAB، ترشوندگی.

۱- مقدمه

سایش، ضد یخزدگی، فیلترهای جدا کننده آب و روغن و ... بکار برده می‌شوند. پوشش‌های نانوساختار فوق آبریز، از جمله مهمترین دستاوردهای بهره‌گیری از فناوری نانو در عرصه ساخت و تولید پوشش‌ها به شمار می‌روند که علاوه بر عملکردهای گوناگون و چند منظوره، انتظارات مصرف

سطوح فوق آبریز امروزه مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. این سطوح در تولید محصولات متنوع و کاربردی از قبیل سطوح ضد لک، ضد خوردگی، ضد

* عهده‌دار مکاتبات: رضا نوروزیگی

نشانی: تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، آزمایشگاه تحقیقاتی نانومواد و تکنولوژی سطح

تلفن: ۰۲۱-۷۳۲۲۸۷۲۶، دورنگار: ۰۲۱-۷۷۲۴۰۴۹۵، پست الکترونیکی: norouzbeigi@iust.ac.ir

ویژه‌ای برخوردار است، انحراف معیار مقادیر زاویه تماس‌های استاتیک اندازه گرفته شده در نقاط مختلف سطح می‌باشد. بدین صورت که هر میزان انحراف معیار کمتر باشد، سطح یک دست‌تر و یا یکنواخت‌تر است [۵،۶].

روش‌های مختلفی برای ساخت سطوح فوق آبگریز استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به روش ترسیب بخار شیمیایی، کندوپاش، پوشش‌دهی چرخشی، نشست فیزیکی بخار، پاشش سوسپانسیون و هیدروترمال اشاره کرد. روش‌های ترسیب بخار شیمیایی و فیزیکی (پلاسمایی، باریکه الکترونی) و کندوپاش، روش‌هایی بسیار پرهزینه بوده و استفاده از آن‌ها محدود است [۷]. سنتز با استفاده از روش هیدروترمال نسبتاً ساده و با مواد اولیه ارزان می‌باشد و با توجه به اینکه کنترل شرایط محصول نهایی در این روش بسیار ساده است، امروزه بیشتر مورد توجه محققان قرار گرفته است [۸]. به عنوان مثال در سال ۲۰۱۸ یو و همکاران نانوسیم‌های اکسید کبالت Co_3O_4 را روی فوم نیکل توسط روش هیدروترمال با پیش ماده نترات کبالت ایجاد کردند. سپس توسط روش فیزیکی کندوپاش مغناطیسی، ذرات آلومینیوم را روی سطح جهت افزایش زبری پوشش‌دهی کردند و در نهایت توسط اصلاح کننده سیلانی، انرژی سطح آن را کاهش دادند تا به یک سطح فوق آبگریز دست یابند [۹]. در سال ۲۰۲۰، گونگ و همکاران، بر روی یک سطح آبدوست توری استیل زنگ نزن، نانوسیم‌های TiO_2 را پوشش دادند. برای پوشش بهتر، از بذر لایه‌های اکسید تیتانیوم استفاده کردند و برای ایجاد پوشش از روش هیدروترمال استفاده کردند. پوشش ایجاد شده در کوره کلسینه شده و سپس با استفاده از ترکیب سیلانی اصلاح و فوق آبگریز گردید.

لایه آلی با پیوند عرضی که روی سطح ایجاد شده است، باعث تغییر خاصیت آبدوستی زیرلایه به خاصیت فوق آبگریزی می‌شود. از این پوشش برای جداسازی آب و روغن، با بازدهی بالای ۹۹ درصد استفاده شده است [۸]. عناصر فلزات واسطه و اکسیدهای آن‌ها شامل، تیتانیوم، تنگستن، روی، مس، وانادیوم، کبالت و ... با توجه به برخی

کننده را در زمینه صرفه‌جویی در هزینه و انرژی برآورده می‌سازند [۱]. ترشوندگی، توانایی یک سطح در برقراری تماس با یک مایع است و ناشی از نیروهای بین مولکولی می‌باشد. درجه ترشوندگی از تعادل میان نیروهای پیوستگی و چسبندگی تعیین می‌شود. تماس یانگ، برای اولین بار مفهوم زاویه تماس را برای سطوح صاف و یکنواخت در سال ۱۸۰۵ مطرح کرده است. با توجه به نقایص موجود در معادله یانگ، تئوری‌هایی مختلف از جمله تئوری ونزل و کسی-باکستر بعد از آن توسعه پیدا کردند [۲]. معمول‌ترین تئوری برای بیان رفتار ترشوندگی سطوح فوق آبگریز، تئوری کسی-باکستر است. این تئوری برای سطوح متخلخل زبر با زبری‌های در مقیاس میکرو-نانومتر مطرح گردیده است. مطابق با تئوری کسی و باکستر، قطره آب در حین تماس با سطح زبر متخلخل در قسمت بالای برآمدگی‌ها قرار گرفته و فاز گاز (حباب‌های هوا) تخلخل‌های موجود را پر می‌کند به این ترتیب قطره آب به محض تماس با سطح از روی آن غلت خورده و سریعاً جدا می‌شود. در حالت کلی سطوح از لحاظ ترشوندگی به چهار دسته مختلف تقسیم می‌شوند: ۱) فوق آبدوستی (۲) آبدوستی (۳) آبگریزی (۴) فوق آبگریزی، که این خاصیت‌ها با توجه به اندازه زاویه تماس استاتیک و پسماند زاویه تماس می‌توانند سنجیده شوند. محدوده زاویه تماس استاتیک برای هر یک از سطوح، در جدول (۱) مشاهده می‌شود [۳،۴].

جدول ۱: محدوده زاویه تماس سطوح با ترشوندگی مختلف [۳].

نوع سطح	زاویه تماس
فوق آبدوست	$\theta < 10^\circ$
آبدوست	$10^\circ < \theta < 90^\circ$
آبگریز	$90^\circ < \theta < 150^\circ$
فوق آبگریز	$\theta > 150^\circ$

در حالت کلی، اگر میزان زاویه تماس استاتیک قطره آب و پسماند زاویه تماس آن بر یک سطح به ترتیب بالاتر از 150° و کمتر از 10° باشد، به آن سطح، فوق آبگریز گفته می‌شود. پارامتری که برای ارزیابی یکنواختی پوشش از اهمیت

اسیدهای چرب با انرژی سطحی پایین، سطوح فوق آبگریز ایجاد شده است [۱۵،۱۶].

یکی از پارامترهای بسیار مهم برای کنترل ترشوندگی سطح، اصلاح ساختار مورفولوژیکی و توپوگرافی سطح است. یکی از عوامل بسیار مهم در کنترل مورفولوژی پوشش‌های نانو ساختار با استفاده از روش هیدروترمال، استفاده از انواع سورفکتانت‌های یونی است که می‌توانند به صورت مستقیم بر روی مورفولوژی و ساختار نانوذرات و یا کریستال‌های در حال رشد بر روی سطح، تأثیر گذار باشند [۱۷،۱۸]. کنترل کردن رشد نانو ساختارها یکی از چالش‌های مهم در زمینه ایجاد نانو پوشش‌هایی با مورفولوژی مشخص می‌باشد. ولایی و همکاران در سال ۲۰۱۷، پوشش اکسید روی را بر روی توری فلزی از جنس استیل زنگ‌نزن، بدون استفاده از هر گونه اصلاح کننده سطحی و فقط در یک مرحله ایجاد کردند و تأثیر دو سورفکتانت پلی اتیلن گلیکول و CTAB را بر نوع رشد و ساختار نانوذرات بررسی کردند. آن‌ها به این نتیجه دست یافتند که وجود سورفکتانت و نوع سورفکتانت در رشد نانو ساختارها و ساختار آن‌ها بسیار تأثیر گذار می‌باشد [۱۹].

لیو و همکاران نیز به بررسی تأثیر حضور سورفکتانت کاتیونی CTAB بر رشد نانو ساختارهای اکسید مولیبدینیوم با استفاده از روش هیدروترمال پرداختند و موفق شدند ساختار مورفولوژیکی این نانو ساختارها را توسط سورفکتانت کاتیونی CTAB، کنترل کنند که تغییر مشاهده شده در مورفولوژی نانو ساختار سنتز شده به شکل‌های مایسل تشکیل شده از CTAB، ارتباط داده شده است [۱۷،۱۸].

در این پژوهش، بر خلاف مطالعات انجام شده قبلی که از اصلاح کننده‌های شیمیایی در ساخت سطوح فوق آبگریز اکسید کبالت استفاده کرده‌اند، سطوح فوق آبگریز اکسید کبالت بر روی توری استیل زنگ‌نزن با اندازه مش ۴۰۰ به صورت تک مرحله‌ای و بدون هیچگونه اصلاح کننده سطحی ساخته شده است. همچنین تأثیر حضور سورفکتانت کاتیونی CTAB در محلول سنتزی، بر مورفولوژی، کیفیت

ویژگی‌های منحصر بفرد فیزیکی و شیمیایی، در سال‌های اخیر در پوشش‌دهی سطوح توسط محققان مختلفی استفاده شده است [۱۰]. از میان فلزات واسطه مختلف، کبالت یکی از انواع مهم و کاربردی این مواد می‌باشد که کاربردهای مختلفی از قبیل کاتالیست ناهمگن، استفاده به عنوان آند، تولید رنگدانه و ... دارد. همچنین اکسید کبالت دارای برخی ویژگی‌های فیزیکی از قبیل پایداری مکانیکی می‌باشد [۱۱]. در تحقیقات اخیر سطوح فوق آبگریز از اکسید کبالت و سایر فلزات واسطه برای کاربردهای مختلفی از قبیل جداکننده‌های آب و روغن ساخته شده است. به عنوان مثال لیو و همکاران (۲۰۱۹) [۱۲]، پوشش فوق آبگریز اکسید کبالت با استفاده از فرآیند هیدروترمال، بر روی زیرلایه فوم نیکل سنتز کردند و از آن برای جداسازی آب و روغن استفاده نمودند. البته لازم بذکر است که پوشش اکسید کبالت تهیه شده توسط این محققان، در ابتدا خاصیت فوق آبدوستی داشته است که با استفاده از ترکیبات سیلانی با انرژی سطحی پایین خواص آبگریزی را روی سطح ایجاد کردند. در اکثر تحقیقات منتشر شده در زمینه ساخت سطوح فوق آبگریز با استفاده از اکسید کبالت، از اصلاح کننده‌های سطحی برای کاهش انرژی سطحی و ایجاد خاصیت فوق آبگریزی استفاده شده است. اصلاح کننده‌های سطحی معمولاً پایداری شیمیایی و حرارتی کمتری دارند و در بیشتر حلال‌های آلی حل می‌شوند. از این رو سنتز سطوح فوق آبگریز بدون استفاده از اصلاح کننده‌های سطحی یکی از موضوعات چالش برانگیز در سال‌های اخیر بوده است. بررسی محققان نشان داده است که رفتار آبدوستی اکسیدهای فلزی، عمدتاً به علت وجود گروه‌های هیدروکسیل سطحی و وجود نواقص اکسیژن است. علاوه بر آن، جذب ترکیبات فرار آلی موجود در هوا، بر روی پوشش‌های موجود، نیز یکی از عوامل فوق آبگریزی سطح با گذشت زمان بیان شده است [۱۳،۱۴]. در اغلب تحقیقات، پس از لایه نشانی اکسید کبالت بر روی زیر لایه، همچنان خواص آبدوستی مشاهده شده است که پس از اصلاح سطح توسط گروه‌های سیلانی یا

اطلاعات موجود در مقالات چاپ شده در این زمینه انتخاب شده است.

جهت لایه‌نشانی پوشش اکسید کبالت، محلولی به حجم ۱۵۰ میلی‌لیتر از CTAB با غلظت ۱۶/۸ mM، نیترات کبالت ۶ آبه با غلظت (۳۴ mM)، هگزامین با نسبت مولی ۱/۲ به نیترات کبالت و اوره با نسبت مولی ۵ به نیترات کبالت، تهیه شده و در همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت چرخش ۶۵۰ rpm همزده شده است. سپس زیر لایه‌هایی که در مرحله قبل، بذر لایه اکسید روی بر روی آن‌ها قرار گرفته است، به صورت افقی در محلول لایه‌نشانی قرار داده شده است و ظرف حاوی محلول لایه‌نشانی، در آون الکتریکی در دمای ۱۱۰ °C و زمان ۴ ساعت قرار داده شده است. سپس توری فلزی که روی آن پوشش اکسید کبالت ایجاد شده است، از داخل محلول بیرون آورده شده و با اتانول و آب دیونیزه به صورت کامل شستشو داده شده است و سپس جهت خشک کردن، در داخل آون الکتریکی در دمای ۱۵۰ °C و به مدت ۶ ساعت قرار داده شده است. شرایط نمونه‌های سنتز شده در جدول (۳) نمایش داده شده است.

جهت بررسی ساختار مورفولوژیکی سطوح فوق‌آبگریز ساخته شده، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل (Tescan VEGA2) استفاده شده است. جهت ارزیابی و شناسایی شیمی سطح نمونه‌های ساخت شده، از مشخصه‌یابی مادون قرمز (FTIR) توسط دستگاه Vertex 80 (مدل Bruker) استفاده شده است. همچنین جهت محاسبه اندازه زاویه تماس استاتیک و پسماند زاویه تماس نمونه‌های فوق‌آبگریز سنتز شده، از میکروسکوپ نوری دیجیتال Dinolite مدل AM-4113ZT به منظور عکس برداری استفاد شده است. با توجه به اینکه حجم قطره آب استفاده شده در اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیک، بر مقدار این پارامتر بسیار تأثیرگذار می‌باشد، در تمام اندازه‌گیری‌ها از حجم ثابت قطره آب که اندازه آن ۵ میکرولیتر است، استفاده شده است. همچنین با استفاد از نرم‌افزار آنالیز تصویر Image J، اندازه زاویه تماس استاتیک

پوشش و به تبع آن ترشوندگی سطح اکسید کبالت، در روش هیدروترمال، برای اولین بار مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور پارامترهای ترشوندگی سطح (زاویه تماس استاتیک و انحراف معیار و پسماند زاویه تماس) در حضور و همچنین عدم حضور CTAB با غلظت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است.

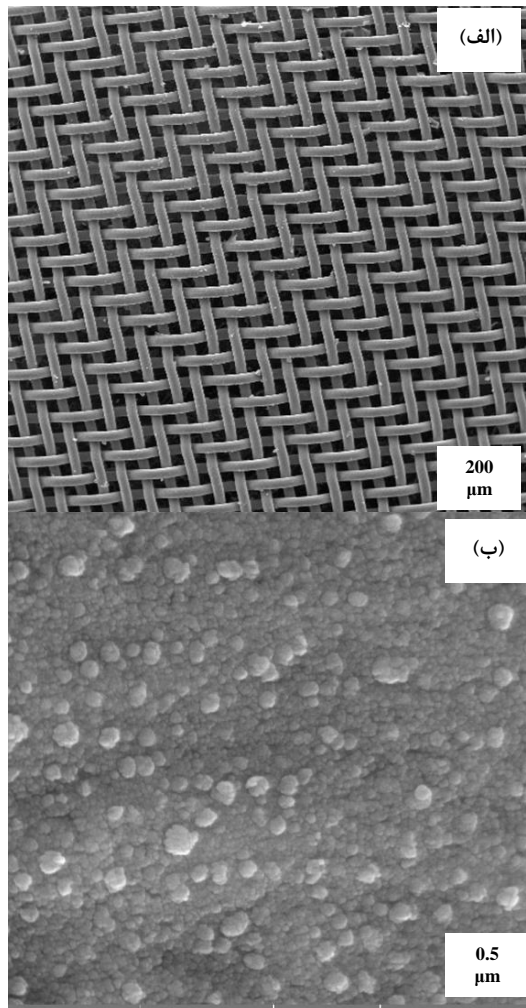
۲- فعالیت‌های تجربی

در جدول (۲)، مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش جهت ساخت پوشش اکسید کبالت فوق‌آبگریز، ارائه شده است.

جدول ۲: مواد اولیه مورد استفاده برای سنتز پوشش نانوساختار اکسید کبالت.

نام ماده	درصد خلوص	شرکت تولید کننده	جرم مولکولی (g/mol)
اوره	۹۶	شارلو (اسپانیا)	۶۰/۰۶
نیترات کبالت ۶ آبه	۹۹/۵	قطران شیمی (ایران)	۲۹۲
CTAB	۹۹/۵	مرک (آلمان)	۳۶۴/۵
هگزامین	۹۹/۵	لوباکمی هند	۱۴۶/۱۸۶
اتانول	۹۹/۶	کیمیا الکل زنجان	۴۶/۰۶
استات روی	۹۹	اکراس (آمریکا)	۱۸۳/۴۸

برای شروع فرآیند لایه‌نشانی، ابتدا بذر لایه‌هایی از اکسید روی، بر روی توری فلزی، ایجاد می‌گردد. زیرلایه توری فلزی استیل زنگ نزن با اندازه مش ۴۰۰ در محلول استات روی حل شده در اتانول با غلظت (۴۰ mM) به مدت ۳۰ دقیقه غوطه‌ور شده است. سپس، زیرلایه از محلول خارج شده و در داخل آون الکتریکی به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ °C قرار داده شده است تا خشک گردد. سپس داخل کوره در در دمای ۴۰۰ °C به مدت ۲ ساعت و با نرخ افزایش دمای ۱۰ °C بر دقیقه قرار داده می‌شود تا بذر لایه‌های اکسید روی بر روی توری فلزی ایجاد گردد. دماها و غلظت‌های انتخاب شده، با توجه به انجام پیش تست‌های مختلف و



شکل ۱: تصاویر FE-SEM مربوط به الف) توری استیل خام و ب) توری استیل به همراه پوشش بذریه.

حضور CTAB تهیه گردید که در شکل ۲ (الف-د) قابل مشاهده است. همانطور که در شکل ۲ دیده می شود حضور CTAB (با نسبت مولی ۰/۱۵ نسبت به نیترات کبالت) منجر به رشد ساختار علفی مانند منظم و یکنواخت متشکل از نانومیله های بلند اکسید کبالت با طول بیشتر در حدود چند میکرومتر و قطر کمتر از ۵۰ nm می گردد که به صورت افقی بر روی سطح توری دارای بذریه رشد کرده اند.

و پسماند زاویه تماس برای هر نمونه، حداقل در ۵ نقطه مختلف محاسبه و ارزیابی شده است [۲۰، ۲۱].

جدول ۳: نمونه های سنتز شده در غلظت های مختلف CTAB.

شماره نمونه	نوع ماده بازی	نسبت مولی CTAB به نیترات کبالت
۱	هگزامین - اوره	۰
۲	هگزامین - اوره	۰/۱۵
۳	هگزامین - اوره	۰/۲۵
۴	هگزامین - اوره	۰/۳۵
۵	هگزامین - اوره	۰/۴۵
۶	هگزامین - اوره	۰/۵۵

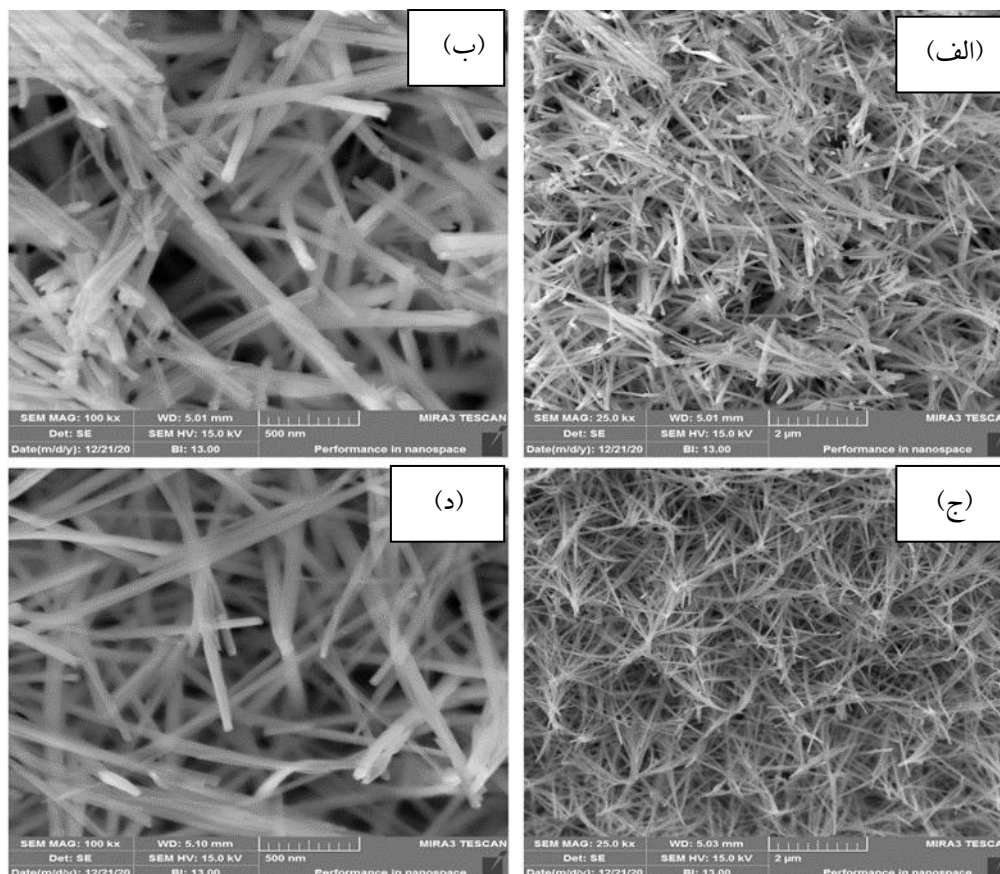
۳- نتایج و بحث

پارامتر اساسی که در این پژوهش مورد مطالعه قرار گرفته است، تأثیر غلظت CTAB در مرحله سنتز بر مورفولوژی و رفتار ترشوندگی سطح می باشد. نسبت های مولی مختلف از این افزودنی که در این پژوهش استفاده شده است در جدول (۳)، نمایش داده شده است.

۳-۱- آنالیز FE-SEM

شکل ۱ (الف و ب) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از توری فلزی خام اولیه و توری دارای بذریه های اکسید روی را نشان می دهد. همانطور که در شکل دیده می شود توری اولیه بدون پوشش، دارای سطح یکنواخت با منافذ حدود ۴۴ μm است که بعد از ایجاد بذریه با نانوذرات کروی اکسید کروی با قطر متوسط کمتر از ۸۰ nm پوشید شده اند (شکل ۱ ب)).

به منظور بررسی تاثیر حضور CTAB در مرحله سنتز بر مورفولوژی و به تبع آن ترشوندگی نمونه های سنتز شده، تصاویر FE-SEM از نمونه های ساخته شده در حضور و عدم



شکل ۲: تصویر FE-SEM پوشش های سنتز شده، الف و ب) بدون حضور CTAB، ج و د) با حضور CTAB در نسبت مولی ۰/۱۵ نسبت به نیترات کبالت.

جدول ۲: مقایسه تحقیقات انجام شده در زمینه پوشش دهی اکسیدهای فلزی فوق آبگریز.

مرجع	زاویه تماس آب (°)	روش	زیر لایه	مواد	نوع فلز
[۲۲]	۱۶۰	غوطه‌وری	مس	TiO ₂ , PVDF	TiO ₂
[۷]	۱۵۵	لایه‌نشانی الکترو فورتیک	آلیاژ Al	ZnO, stearic acid	ZnO
[۲۳]	۱۶۱	CVD	بامبو	Zn(NO ₃) ₂ , HMTA, FAS-17	ZnO
[۲۴]	۱۵۰/۱	هیدروترمال	سطح فلزی	Zn(Ac) ₂ , NaOH, HMT	ZnO
[۲۵]	۱۶۶/۲	غوطه‌وری	استیل زنگ‌زن	Sulfuric acid	استیل زنگ‌زن
[۲۶]	۱۵۰	غوطه‌وری	استیل زنگ‌زن	نیترات مس- استناریک اسید	اکسید مس-اکسید آهن
[۲۷]	۱۶۰	هیدروترمال	مش از جنس مس	Stearic acid-Thiourea	سولفید مس
[۲۸]	۱۶۱	همرسویی	بامبو	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ NPs, FAS-17	اکسید آهن
[۲۹]	۱۵۷	CVD	اسفنج PU	Fe ₃ O ₄ NPs, TEOS, FD	اکسید آهن
[۳۰]	۱۵۰	اکسیداسیون	مس	Cu foil, stearic acid, HTMS	مس و اکسید مس
[۳۱]	۱۵۴/۳	الکتروشیمیایی	مس	Cu(II)-lauryl amine	مس و اکسید مس
[۳۲]	۱۶۰	اکسیداسیون	فویل مس	Ag, boric acid, n-hexadecane-thiol	نقره
[۳۳]	۱۵۹	هیدروترمال	Al	WO ₃ , Ag, HNO ₃ , SDBS	تنگستن
[۳۴]	۱۶۵	لایه‌نشانی الکتریکی	مس	Cu/Ni-Co coating	نیکل-کبالت
[۱۲]	۱۵۳	هیدروترمال	فوم نیکل	نیترات کبالت-متوکسی سیلان	اکسید کبالت

کاهش حجم هوای به دام افتاده داخل این ساختار گردد. ایجاد چنین شرایطی خواص فوق آبریزی ایجاد شده مطابق با نظریه کسی-باکستر را تا حدودی تضعیف کرده و سبب کاهش زاویه تماس استاتیک و افزایش پسماند زاویه تماس و یا چسبندگی قطره آب به روی سطح می‌گردد [۲۱]. از سوی دیگر همانطور که قبلاً هم اشاره شده است یکنواختی پوشش ایجاد شده منجر به ایجاد خواص ترشوندگی یکنواخت بر روی سطح نمونه‌ها می‌گردد که بررسی انحراف معیار زاویه‌های تماس اندازه گرفته شده بر روی نمونه ساخته شده در حضور CTAB، این نتیجه را تأیید می‌کند.

۳-۲- ارزیابی ترشوندگی سطح

زاویه تماس استاتیک و پسماند زاویه تماس قطره آب بر روی سطح پوشش داده شده با اکسید کبالت، جهت بررسی تغییرات خاصیت ترشوندگی اندازه‌گیری شده است. در شکل (۳) مشخص می‌باشد که برای نمونه‌های سنتز شده با غلظت‌های متفاوتی از CTAB، انحراف معیار زاویه تماس اندازه‌گیری شده تفاوت قابل توجهی از خود نشان می‌دهد. این نتایج افزایش کیفیت، یکنواختی و یکدست بودن پوشش را در نقاط مختلف سطح نشان می‌دهد که حاصل از تغییرات ایجاد شده توسط CTAB در مورفولوژی و ساختار سطح است که در بخش تصاویر FE-SEM نیز توضیح داده شده است. جهت استفاده از سطوح آبریز در کاربردهای مختلف، یکنواختی پوشش، یکی از ویژگی‌های بسیار مهم می‌باشد. البته مشاهده می‌شود که حتی بدون حضور CTAB، پوشش ایجاد شده، فوق آبریز می‌باشد به عبارتی در این روش پوشش دهی، بدون هیچگونه افزودنی خاصی، می‌تواند به سطوح با زاویه تماس استاتیک بالای 150° دست یابد. همچنین مقادیر پسماند زاویه تماس، در جدول (۴) ارائه شده است که نشان می‌دهد در نسبت مولی ۰/۱۵ از CTAB، به نترات کبالت، کمترین پسماند زاویه تماس یا به عبارتی کمترین چسبندگی سطحی مشاهده می‌گردد. مقایسه نتایج بدست آمده با کارهای مشابه نشان می‌دهد که نمونه فوق

لازم بذکر است که برخی از نانومیله‌های رشد کرده دارای ساختار سوزنی با قطر کمتر هستند. در حالیکه نمونه ساخته شده بدون حضور CTAB از مورفولوژی غیریکنواخت و نامنظم نسبت به نمونه دارای CTAB برخوردار است و قطر نانومیله‌های رشد کرده بر روی سطح تا حدودی در برخی موارد کمتر شده است.

سورفکتانت CTAB یک ترکیب کاتیونی با سر آبدوست و سر آبریز است که با حل شدن در آب، ترکیب CTA^+ با بارالکتریکی مثبت را ایجاد می‌کند [۱۸]. هیدرولیز عوامل بازی و واکنش آن‌ها با یون کبالت منجر به تشکیل هیدروکسید کبالت $(Co(OH)_2)$ می‌گردد که به دلیل داشتن عامل هیدروکسیل سطحی، خاصیت آبدوستی دارد. بنابراین سر آبدوست CTAB، به سطح آبدوست هیدروکسید کبالت پوشش داده شده بر روی سطح، جذب شده و سر آبریز آن به سمت خارج از سطح قرار می‌گیرد که سبب ایجاد دافعه الکترواستاتیک بین میله‌های نانو ساختار در حال رشد می‌گردد و همین عامل سبب رشد ساختارهای علفی مانند نانومیله‌های اکسید کبالت به صورت مجزا و منظم می‌شود. بنابراین غلظت CTAB استفاده شده در محلول، به صورت مستقیم بر مورفولوژی پوشش اکسید کبالت نانو ساختار تأثیر گذار خواهد بود که در تحقیقات قبلی نیز به آن اشاره شده است [۱۷]. در غلظت‌های بسیار کم و یا صفر CTAB انتظار می‌رود رشد غیریکنواخت ساختار اکسید کبالت بر روی سطح پایه مشاهده گردد. با افزایش غلظت آن تا یک مقدار مشخص، تشکیل مایسل‌ها به صورت منظم و یکنواخت در سراسر محلول انجام خواهد شد و CTAB موجود اطراف نانومیله‌های اکسید کبالت رشد کرده را احاطه کرده و منجر به تقویت رشد آن‌ها به صورت طولی می‌گردد. زمانی که غلظت CTAB، از یک مقدار مشخصی بیشتر گردد، ممکن است کاتیون‌های CTA^+ به دلیل غلظت زیاد مجدداً به هم چسبیده و باعث شوند ساختارها تحت فشار و به صورت توده‌ای رشد کنند [۱۸] و همین امر می‌تواند منجر به ساختارهای توده‌ای و متراکم از نانومیله‌های اکسید کبالت و

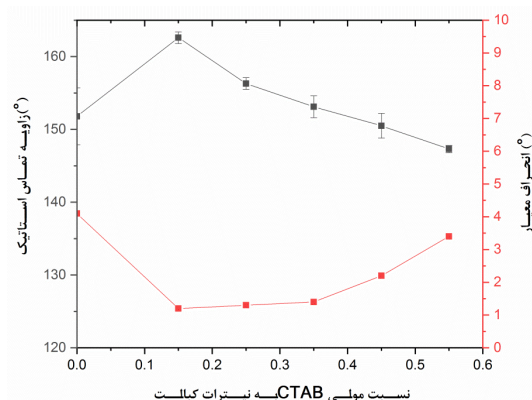
مشاهده می‌گردد [۳۶]. ارتعاش پیوند C-N و یا NH_3^+ است که می‌تواند اثر هم‌افزایی نیز داشته باشد و مربوط به حضور هگزامین می‌باشد، در عدد موج 1500 cm^{-1} مشاهده می‌شود و طبیعتاً با تغییر غلظت CTAB، تغییراتی در آن مشاهده نمی‌شود [۳۶]. پیک مشاهده شده در 1370 cm^{-1} مربوط به کشش مقارن پیوند C-O می‌باشد. همچنین پیک مشاهده شده در عدد موج 680 cm^{-1} مربوط به اکسید فلزی و در اینجا Co-O می‌باشد [۳۷].

نتایج آنالیز شیمی سطح نشان می‌دهد که نمونه با نسبت مولی ۰/۱۵ از CTAB، به نیترا ت کبالت، با توجه به کاهش شدت پیک -OH در عدد موج 3500 cm^{-1} ، انتظار می‌رود که این نمونه (شکل ۴-ب)، خاصیت فوق آبگریزی بهتری از خود نشان دهد. این نتایج با مقادیر زاویه تماس استاتیک و پسماند زاویه تماس اندازه‌گیری شده در شکل (۳) نیز مطابقت دارد. بنابراین حضور CTAB در محلول سنتز با غلظت بهینه، می‌تواند بر ساختار و مورفولوژی پوشش و یکنواختی سطح و همچنین بر شیمی سطح تأثیرگذار باشد. بنابراین CTAB در نسبت مولی ۰/۱۵ نسبت به نیترا ت کبالت، با اندازه زاویه تماس استاتیک $118^\circ \pm 164/2^\circ$ و پسماند زاویه تماس $4/6^\circ \pm 0/18^\circ$ و همچنین پوشش یکنواخت، به عنوان غلظت بهینه از CTAB در فرآیند پوشش‌دهی معرفی شده است.

۳-۴- آنالیز XRD

آنالیز XRD برای نمونه پودر تراشیده شده از سطح پوشش نانوساختار اکسید کبالت انجام شده است و تحلیل آنالیز XRD توسط نرم‌افزار X-pert انجام شده است و در شکل (۵)، ارائه شده است. مطابق شکل ۵ که مربوط به پوشش اکسید کبالت می‌باشد، پیک‌های مشاهده شده در 2θ های $12/37^\circ$ ، $17/41^\circ$ ، $24/48^\circ$ ، $33/50^\circ$ ، $36/60^\circ$ ، $39/80^\circ$ مربوط به فاز کریستالی هیدروکسید روی-کبالت با ساختار بلوری تک شیب مطابق با کارت مرجع (۱۴۷۷-۰۲۱-۰۰) (JCPDS#) با شماره صفحات (۰،۲)، (۰،۱)، (۱،۱)، (۱،۱)، (۲،۰)، (۲،۱)، (۲،۱)، (۳،۲)، (۳،۱) می‌باشد.

آبگریز ساخته شده با نسبت مولی بهینه نسبت به نیترا ت کبالت بدون بهره‌گیری از هر گونه اصلاح کننده‌های سطحی می‌تواند به عنوان فیلتر جداکننده آب و ترکیبات هیدروکربنی از اهمیت بسیاری برخوردار باشد.



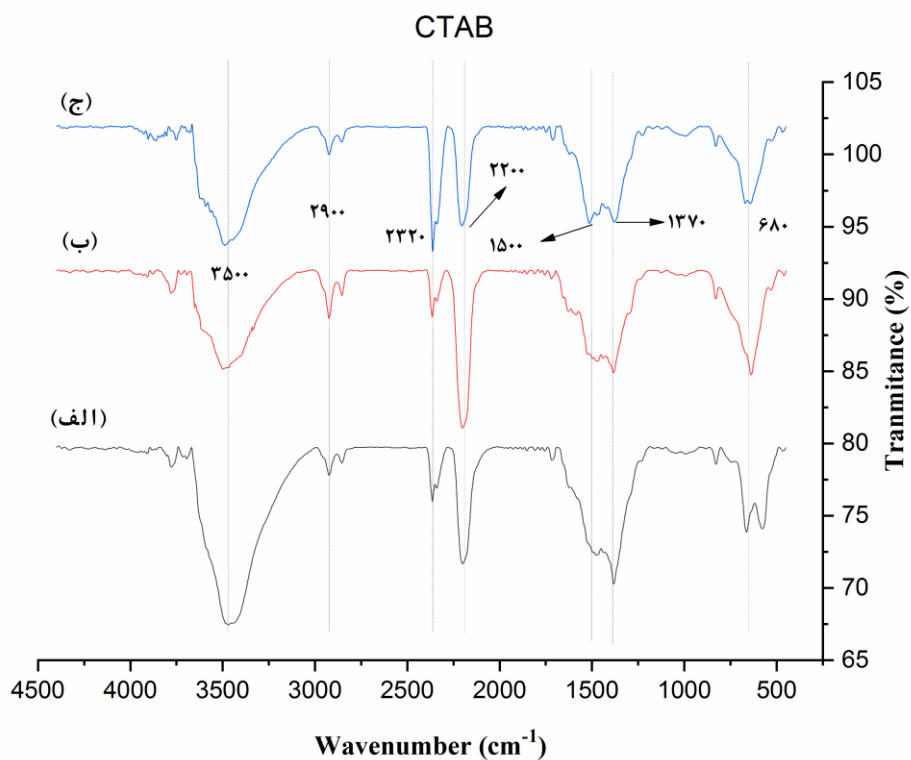
شکل ۳: زاویه تماس استاتیک قطره آب بر سطح نمونه‌های سنتز شده در غلظت‌های مختلف CTAB.

جدول ۴: تغییرات پسماند زاویه تماس با غلظت‌های مختلف CTAB.

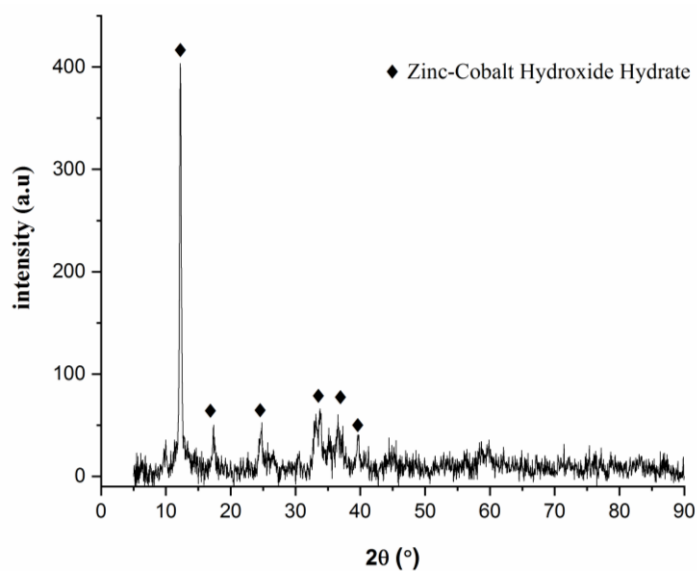
نسبت مولی CTAB	۰	۰/۱۵	۰/۲۵	۰/۳۵	۰/۴۵	۰/۵۵
پسماند زاویه تماس (°)	$7/8 \pm 1/2$	$4/6 \pm 0/8$	$4/8 \pm 0/9$	$5/6 \pm 1/4$	$6/4 \pm 0/9$	$9/5 \pm 0/9$

۳-۳- آنالیز FTIR

به منظور بررسی تأثیر حضور CTAB بر شیمی سطح نمونه‌های سنتز شده و به تبع آن رفتار ترشوندگی سطح، آنالیز FTIR از پودرهای تراشیده شده از سطح نمونه‌ها با نسبت‌های مولی ۰، ۰/۱۵ و ۰/۴۵ از CTAB، به نیترا ت کبالت صورت گرفته است که نتایج آن به ترتیب در شکل‌های (۴-الف)، (۴-ب) و (۴-ج) مشاهده می‌شود. پیک مشاهده شده در عدد موج 3500 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش کششی پیوند -OH می‌باشد [۳۵]. همچنین پیک مشاهده شده در عدد موج 2900 cm^{-1} ارتعاش پیوند C-H را نشان می‌دهد. به دلیل وجود CO_2 در هوا و جذب توسط سطح نمونه، پیک‌هایی در محدوده عدد موج 2320 cm^{-1} تا 2200 cm^{-1}



شکل ۴: تصویر FTIR پوشش اکسید کبالت در نسبت‌های مولی الف (الف صفر، ب ۰/۱۵ و ج) ۰/۳۵ از CTAB، به نیترات کبالت.



شکل ۵: تصویر آنالیز XRD نمونه پوشش داده شده.

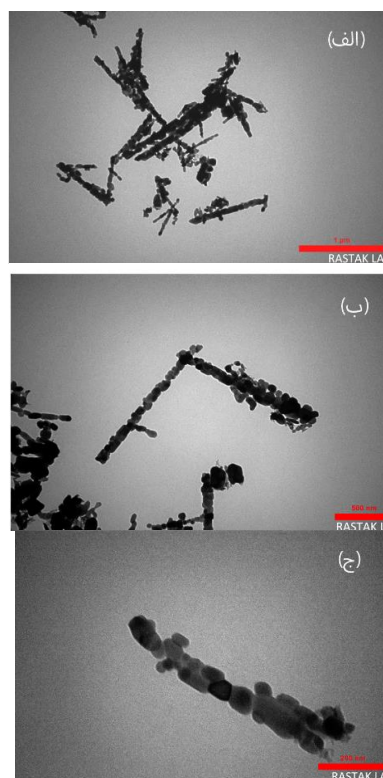
است. این ویژگی سبب یکنواخت شدن رفتار ترشوندگی سطح و کاهش انحراف معیار زاویه‌های تماس اندازه گرفته شده بر روی سطح شده است. همچنین افزودن CTAB تا یک غلظت مشخص، با توجه به مشخصه‌یابی شیمی سطح، باعث بهبود خاصیت ترشوندگی سطح شده است.

مراجع

- [1] J. He, *Journal of Materials Science*, **55**, 2020, 6708.
- [2] J. Yu, *ACS omega*, **4**, 2019, 7385.
- [3] J. Jeevahan, *Journal of Coatings Technology and Research*, **15**, 2018, 231.
- [4] Y. Deng, *Journal of Cleaner Production*, **215**, 2020, 121624.
- [5] E. Velayi, R. Norouzbeigi, *Applied Surface Science*, **441**, 2018, 156.
- [6] E. Velayi, R. Norouzbeigi, *Surface and Coatings Technology*, **385**, 2020, 125394.
- [7] Y. Huang, D.K. Sarkar, X.G. Chen, *Applied Surface Science*, **327**, 2015, 327.
- [8] S. Xu, Q. Wang, *Advanced Engineering Materials*, **23**, 2016, 2001083.
- [9] C. Yu, *Chemical Engineering Journal*, **338**, 2018, 99.
- [10] Q. Zhang, *Progress in Materials Science*, **60**, 2014, 208.
- [11] Y. Liu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **500**, 2016, 54.
- [12] C. Chen, *Applied Surface Science*, **471**, 2019, 289.
- [13] C. Kuan, *Journal of the Electrochemical Society*, **156**, 2008, J32.
- [14] A.K. Sasmal, *ACS applied Materials & Interfaces*, **6**, 2014, 22034.
- [15] Z. Yuan, *Applied Surface Science*, **255**, 2009, 9493.
- [16] E. Velayi, R. Norouzbeigi, *Journal of Advanced Materials in Engineering (Esteghlal)*, **36**, 2018, 69.
- [17] Y. Tang, *Journal of Power Sources*, **256**, 2014, 160.
- [18] Y. Li, *Materials Letters*, **140**, 2015, 48.
- [19] E. Velayi, R. Norouzbeigi, *Applied Surface Science*, **2**, 2017, 674.
- [20] A. Milionis, E. Loth, I.S. Bayer, *Advances in Colloid and Interface Science*, **229**, 2016, 57.
- [21] F. Wang, *Materials Letters*, **117**, 2014, 131.
- [22] Y. Qing, *Chemical Engineering Journal*, **290**, 2016, 37.
- [23] J. Li, *Journal of Nanomaterials*, **18**, 2015, 2015.
- [24] X. Hao, *Microelectronic Engineering*, **141**, 2015, 44.
- [25] T.A. Saleh, N. Baig, *Progress in Organic Coatings*, **16**, 2019, 27.
- [26] C. Cao, J. Cheng, *Surface and Coatings Technology*, **349**, 2018, 296.
- [27] M. Khosravi, S. Azizian, R. Boukherroub, *Separation and Purification Technology*, **215**, 2019, 573.
- [28] C. Jin, *Materials & Design*, **85**, 2015, 205.
- [29] L. Wu, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **7**, 2015, 4936.
- [30] H. Wang, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 2014, 5010.
- [31] P. Wang, *Corrosion Science*, **83**, 2014, 317.
- [32] Y. Wu, *Nanoscale*, **6**, 2014, 9720.
- [33] C. Gu, J. Zhang, J. Tu, *Journal of Colloid and Interface Science*, **352**, 2010, 573.
- [34] N. Wang, *Langmuir*, **31**, 2015, 10807.
- [35] F. Zhang, *Journal of Power Sources*, **203**, 2012, 250.
- [36] H Siddiqui, M. Qureshi, F.Z. Haque, *Optical and Quantum Electronics*, **48**, 2016, 1.
- [37] H. Li, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **25**, 2014, 2569.

۳-۴- آنالیز TEM

به منظور بررسی ساختار پوشش اکسید کبالت ایجاد شده بر روی سطح توری استیل از آنالیز TEM استفاده گردید. شکل ۶ نتایج بدست آمده از آنالیز TEM را نشان می‌دهد همانطور که در شکل دیده می‌شود ساختار اکسید کبالت سنتز شده به صورت میله‌های متصل بهم هستند که هر کدام از این میله‌ها متشکل از دانه‌های اکسید کبالت با قطر ۵۰ nm تا ۸۰ nm و طول ۲۰ nm تا ۲۰۰ nm هستند که نهایتاً به شکل یک ساختار زنجیره‌ای با طول ۱ μm و قطر ۵۰ nm تا ۸۰ nm قابل رویت هستند.



شکل ۶: تصاویر TEM نمونه ساخته شده در حضور CTAB (با نسبت مولی ۰/۱۵ نسبت به نیترات کبالت).

۴- نتیجه‌گیری

طبق نتایج بدست آمده در این پژوهش، استفاده از CTAB، به عنوان افزودنی کاتیونی منجر به افزایش یکنواختی و کیفیت پوشش اکسید کبالت شده است. به عبارتی، حضور CTAB منجر به رشد ساختار علفی مانند متشکل از نانو میله‌های اکسید کبالت به صورت منظم و یکنواخت با شاخه‌های مجزا شده