

بررسی تأثیر دمای لایه نشانی روش اسپری پایرولیز روی پوشش‌های فوق آب‌گریزی نانو ذرات آلومینا اصلاح‌شده با استتاریک اسید بر روی فولاد زنگ نزن

زهرا احمدی زادگان^۱، حمید دانشمند^{۲*}، مسعود عراقچی^۳

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، قم، ایران

۲ کارشناس ارشد، ارگان اصلی مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران

۳ استاد، ارگان اصلی مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران

چکیده

فوق آب‌گریزی، تمایل سطح برای دفع قطرات آب است. به دلیل این خاصیت منحصربه‌فرد، از سطوح فوق آب‌گریز می‌توان در بسیاری از حوزه‌ها مانند سطوح ضدآب، سطوح ضدمه، سطوح ضدیخ و سطوح ضدخوردگی استفاده کرد. در مطالعه حاضر، سطح فوق آب‌گریز با استفاده از روش اسپری پایرولیز تولید شد. پیش ماده فرآیند لایه نشانی، نانو ذرات آلومینا اصلاح‌شده با استتاریک اسید بود که در الکل پراکنده شد. افزایش دمای لایه نشانی به‌خصوص از دمای 250°C به بعد سبب کاهش زبری و آب‌گریزی نمونه‌ها شد. بررسی زمان لایه نشانی نشان داد که زمان بهینه‌ای برای لایه نشانی وجود دارد. علاوه بر بررسی‌های تجربی، خواص الکترونیکی و مکانیسم جذب استتاریک اسید بر سطح آلومینا با شبیه‌سازی‌های اتمی نظریه تابعی چگالی و دینامیک مولکولی بررسی شد. سطح فوق آب‌گریز روی زیرلایه فولاد زنگ نزن با استفاده از سوسپانسیون آلومینای اصلاح‌شده توسط استتاریک اسید در الکل ۲-پروپانول در دما 100°C و زمان 90 s لایه نشانی با زاویه تماس با آب حدود 160° درجه به دست آمد.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۰۳/۰۶

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۸/۳۰

فوق آب‌گریز، استتاریک اسید، دمای لایه نشانی، اسپری پایرولیز،

شبیه‌سازی اتمی، فولاد زنگ نزن

واژگان کلیدی

Investigation of the effect of deposition temperature of pyrolysis spray method on superhydrophobic coatings of stearic acid modified alumina nanoparticles on stainless steel

Z. Ahmadizadegan¹, H. Daneshmand², M. Araghchi³

1. M.Sc., Payam Noor University - Department of Chemistry-Iran-Qom

2. M.Sc. Leading Material Organization, Nuclear Science and Technology Research Institute (NSTRI), Tehran, Iran

3. Professor, Leading Material Organization, Nuclear Science and Technology Research Institute (NSTRI), Tehran, Iran

Abstract

Superhydrophobicity is the tendency of the surface to repel water droplets. Due to this unique property, superhydrophobic surfaces can be used in many areas such as waterproof surfaces, anti-corrosion surfaces, antifreeze surfaces, and anti-corrosion surfaces. In the present study, the superhydrophobic surface was generated using the spray pyrolysis method. The precursor to the coating process was stearic acid-modified alumina nanoparticles dispersed in alcohol. Increasing the deposition temperature, especially after 250 °C, reduced the roughness and hydrophobicity of the samples. Examination of deposition time showed that there is an optimal time for coating. In addition to experimental studies, the electronic properties and the mechanism of stearic acid adsorption on alumina surfaces were investigated with density functional theory and molecular dynamics simulations. The superhydrophobic surface on the stainless steel substrate was obtained using a stearic acid-modified alumina suspension in 2-propanol alcohol at a temperature of 100 °C and 90 s deposition time with a water contact angle of about 160 °.

Keywords

Superhydrophobicity, Stearic acid, Deposition temperature, Spray pyrolysis, Atomic simulation, Stainless steel.

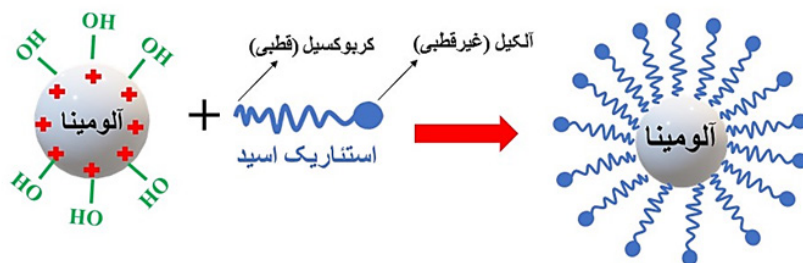
۱- مقدمه

ساخت سطوح فوق آب‌گریز به سبب استفاده متنوع در صنعت از جمله در خود تمیز کردن [۱،۲]، جداسازی روغن / آب [۳]، ضد یخ زدن [۴]، ضد خوردگی [۵]، کاهش کشش [۶] و غیره در سال‌های اخیر به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. این سطوح دارای پتانسیل بسیار خوبی برای استفاده در بسیاری از حوزه‌ها به‌منظور صرفه‌جویی در انرژی را دارند.

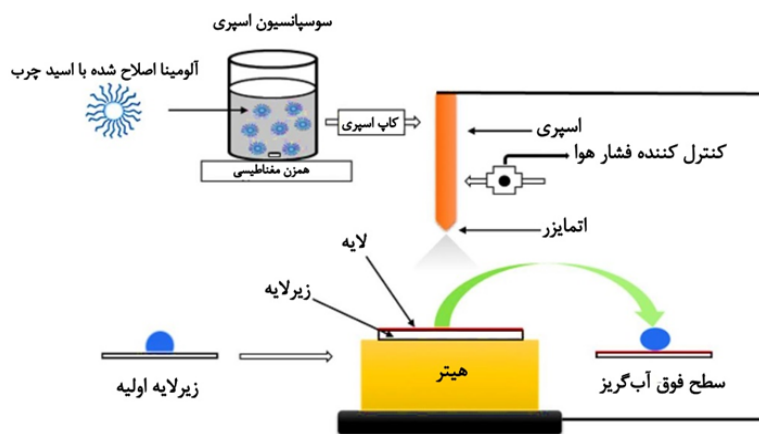
سطوح فوق آب‌گریز خاصیت منحصربه‌فردی برای دفع آب با زاویه تماس آب بزرگتر از ۱۵۰ درجه دارند [۷-۱۰]. یکی از سطح فوق آب‌گریز شناخته‌شده در طبیعت، برگ نیلوفر آبی است که قطره آب به‌راحتی می‌تواند بر روی سطح آن حرکت کرده و حتی سطح آن را تمیز کند [۸]. مشاهده‌شده است که خاصیت دفع آب در این گیاه توسط ساختار زبر سلسله مراتبی و وجود یک‌لایه مومی بر روی برگ ایجاد می‌شود؛ بنابراین، زبری زیاد و انرژی آزاد سطحی پایین، پارامترهای اساسی برای تقلید و ساخت یک سطح فوق آب‌گریز است [۹،۱۰]. با الهام از سطوح فوق آب‌گریز موجود در طبیعت، چندین روش مانند لایه نشانی بخار شیمیایی (CVD) [۱۱]، لایه نشانی الکتریکی [۱۲،۱۳]، لایه نشانی حمام شیمیایی [۱۴]، سل ژل [۱۵] و روش اسپری پایرولیز [۱۶-۱۸] برای تهیه سطوح آب‌گریز استفاده شده‌اند. در میان این روش‌ها، اسپری پایرولیز، روش لایه نشانی ساده و ارزان قیمت است که می‌تواند در مقیاس وسیع از لایه‌های مختلف اعمال

شود.

آلومینا ماده‌ای سرامیکی است که به دلیل خواص عالی مانند پایداری شیمیایی، درجه سختی بالا و ارزان بودن در کاربردهای گسترده‌ای در صنعت دارد. این خصوصیات عالی باعث می‌شود آلومینا ماده مطلوبی برای ساخت لایه‌های فوق آب‌گریز باشد. به دلیل آبدوست بودن و انرژی سطح بالای آلومینا، استفاده از آن در کاربردهای صنعتی که ذکر شد چالش برانگیز است. اسیدهای چرب مانند استئاریک اسید (استئاریک اسید) در لایه مومی روی برگ‌ها وجود دارد؛ بنابراین، برای کاهش انرژی سطح اکسیدهای فلز، از سطح اصلاح‌کننده اکسیدهای فلز با اسیدهای چرب استفاده شده است [۱۸-۲۷]. اسیدهای چرب، مواد با انرژی سطح پایین و سازگار با محیط‌زیست هستند. مقالاتی در مورد سطح آلومینا فوق آب‌گریز وجود دارد. فنگ و همکارانش با پیوند استئاریک اسید بر روی لایه آلومینیوم، سطح آلومینای فوق آب‌گریز با زاویه تماس ۱۵۴٫۲ درجه را ساختند [۲۱]. تاداناگا و همکارش لایه‌های ژل آلومینا را روی زیرلایه پلی (اتیلن ترفتالات) از Al (O-sec-C4H9) 3 تهیه کردند که با اتیل استواتات اصلاح‌شده است [۲۲]. ریچارد و همکارانش یک سطح آلومینای اصلاح‌شده فوق آب‌گریز ساخته‌شده توسط سطح استئاریک اسید با زاویه تماس ۱۵۶ درجه تهیه کردند [۲۳]. تقوایی و همکارانش با استفاده از استئاریک اسید با زاویه تماس ۱۵۸ درجه بر روی ورق‌های آلومینیوم، میکرو و نانوذره لایه دوتایی را اسپری کردند [۲۴].



شکل ۱: شماتیک واکنش استئاریک اسید با نانوذره آلومینا



شکل ۲: شماتیک فرآیند ساخت سطح فوق آب‌گریز با پاشش آلومینای اصلاح‌شده با اسید چرب

$40 \text{ m}^2/\text{g}$ (۹۹/۹٪)، متانول (۹۹/۹٪)، اتانول (۹۹/۹٪) و ۲-پروپانول (۹۹/۹٪) از مرک و استتاریک اسید ۹۹٪ کارل ابرا خریداری شد.

۲-۲- اصلاح سطح آلومینا با استتاریک اسید

برای تهیه آلومینای اصلاح شده با استتاریک اسید، 0.1 g پودر آلومینا در محلول اتانول $1 \text{ wt.}\%$ استتاریک اسید پراکنده شد. محلول هم زده و به مدت 5 h در دمای 70°C به طور مداوم تحت ریفلاکس شد. سپس محلول سانتیریفوژ شده و با اتانول شسته شد تا استتاریک اسید باقیمانده در حلال که جذب سطح آلومینا نشده است، از نانو ذرات آلومینا اصلاح شده جدا شود. در شکل ۱ شماتیک واکنش شیمیایی میان نانو ذرات آلومینا با استتاریک اسید نشان داده شده است. آلومینا دارای گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح خود است و همین‌طور استتاریک اسید دارای گروه عاملی کربوکسیل است که به سبب یکسانی گروه‌های عاملی سبب می‌شود که استتاریک اسید از سر کربوکسیل قطبی خود ($\text{OH}-\text{C}=\text{O}$) با سطح آلومینا واکنش دهد [۸]. به علت وجود گروه آلکیلی در سر غیر قطبی استتاریک اسید، نانوذره آلومینا اصلاح شده خاصیت آب‌گریزی پیدا می‌کند و انرژی سطحی اش کاهش می‌یابد.

۲-۳- روش لایه نشانی

سوسپانسیون اسپری با پخش نانو ذرات آلومینای اصلاح شده با استتاریک اسید در 20 mL الکل تهیه شد [۲۳، ۲۴]. به منظور لایه نشانی با روش اسپری پاپرولیز (Airbrush، تایوان، HD-15)، فشار

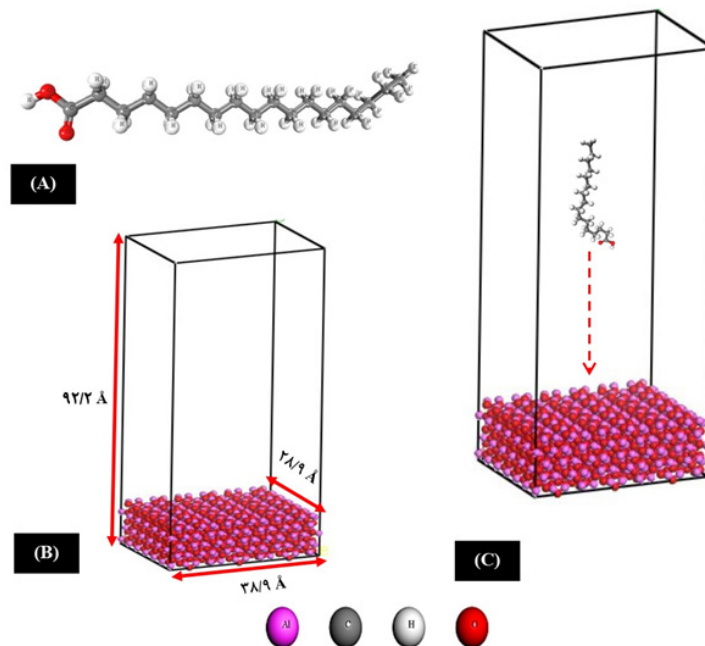
نظریه تابعی چگالی و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی روش‌های قدرتمندی برای محاسبه خصوصیات الکترونیکی مولکول‌های آلی و همچنین مطالعه مکانیسم جذب این مولکول‌ها بر روی فلزات و اکسیدهای آن‌ها هستند [۲۸-۳۰]؛ بنابراین، برای مطالعه بیشتر خواص الکترونیکی و جذب اسیدهای چرب بر روی سطح پودر آلومینا، از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی استفاده شد.

با توجه به مطالعات صورت گرفته، تاکنون تأثیر پارامترهای مهم ساخت سطوح فوق آب‌گریز با روش اسپری پاپرولیز مانند دمای لایه نشانی و زمان لایه نشانی مورد بررسی قرار نگرفته است. در این کار، روش تولید اسپری پاپرولیز برای ساخت سطوح فوق آب‌گریز با زاویه تماس در حدود 160° درجه و پسماند زاویه تماس کمتر از 7° درجه استفاده شد که کمترین مقدار زاویه تماس را در مقایسه با منابع اشاره شده دارد. بدین منظور در مرحله اول، پودر آلومینا با استتاریک اسید اصلاح شد. سپس، این ذرات اصلاح شده در الکل پراکنده شده و روی زیرلایه داغ پاشیده شدند. بعلاوه، پارامترهای مهم ساخت از جمله دما و زمان لایه نشانی مورد بررسی قرار گرفت. از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به منظور بررسی مکانیسم جذب اسید چرب بر روی آلومینا استفاده شد. روش به دست آمده در این مطالعه قابلیت لایه نشانی بر روی سطح فولاد زنگ نزن به منظور ساخت سطوح فوق آب‌گریز را دارند.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

نانوذره آلومینا $99/9\%$ با اندازه ذرات متوسط $> 50 \text{ nm}$ و سطح



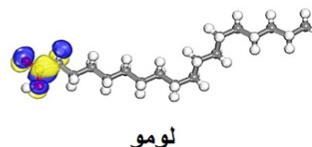
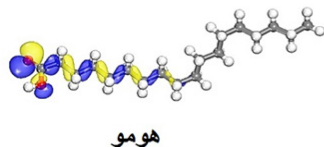
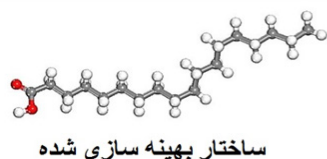
شکل ۳: (A) استتاریک اسید بهینه‌سازی شده با شبیه‌سازی نظریه تابعی چگالی. (B) سل آلومینا بهینه‌سازی شده با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی. (C) فرآیند شبیه‌سازی مکانیسم جذب استتاریک اسید بر روی سطح (۲۰) آلومینا

HITACHI S-4160 (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. طیف‌سنجی پراش انرژی پرتویکس (EDS) برای اندازه‌گیری ترکیبات لایه استفاده شد. مدل و نوع آشکارساز آن به ترتیب S4800 (I) و ME-17/7747 بود. از پراکندگی نور دینامیکی (DLS) برای اندازه‌گیری ذرات سوسپانسیون آلومینا اصلاح‌شده با استتاریک اسید توسط مدل SZ-100 ساخت شرکت HORIBA Scientific استفاده شد. اندازه‌گیری زبری با استفاده از پروفیلومتر سطح انجام شد. برای مطالعه زاویه تماس نمونه‌های پوشش داده‌شده، از روش قطره ساکن با استفاده از انداختن قطره آب مقطر $5 \mu\text{m}$ در سه مکان مختلف نمونه اندازه‌گیری شد. روش اندازه‌گیری تزریق و مکش آب روی سطح برای اندازه‌گیری پسماند زاویه تماس (CAH) نمونه‌ها انجام شد. زاویه تماس و CAH توسط نرم‌افزار ImageJ تعیین شدند. مقاومت در برابر سایش سطوح فوق آب‌گریز با سایش کاغذ سنباده ارزیابی شد. پوشش‌های با مالیدن نمونه بر روی کاغذ سنباده ۲۰۰۰ # مورد بررسی قرار گرفت در حالیکه وزن ۶۰۰ گرمی بر روی نمونه قرار گرفته بود.

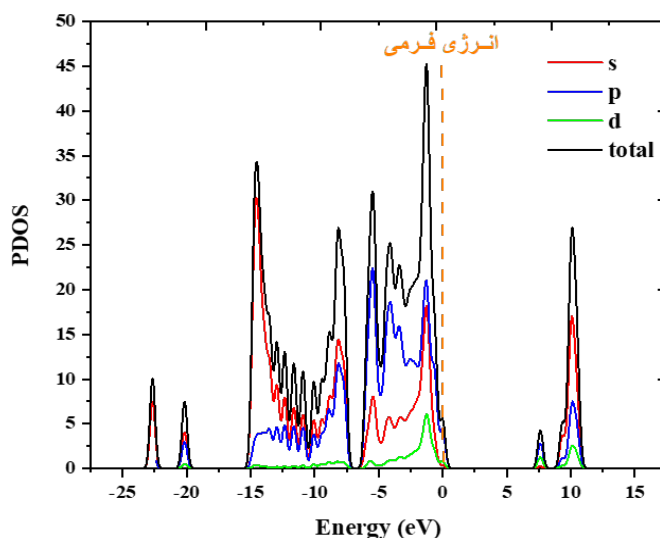
هوا ۲۵ psi در نظر گرفته شد. فاصله نازل اسپری از زیرلایه و قطر نازل به ترتیب ۱۵ cm و 0.3 mm بود. اسلاید شیشه‌ای میکروسکوپ به ترتیب به طول ۲۵ mm و عرض ۱۰ mm برش داده‌شده و به ترتیب به مدت ۱۰ min در استون، اتانول و آب مقطر به صورت اولتراسونیک شسته شده است. روند شماتیک ساخت یک سطح با پاشش سوسپانسیون آلومینا اصلاح‌شده با استتاریک اسید در شکل ۲ نشان داده‌شده است.

۲-۴- روش‌های مشخصه‌یابی

ساختار شیمیایی نمونه‌ها توسط آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (FT-IR)، مدل Tensor 27، Bruker Equinox ۵۵، به‌دست‌آمده است. آنالیز گرماسنجی (TGA) برای تعیین محتوای استتاریک اسید در سطح آلومینا با استفاده از آنالیز گرما سنجی PerkinElmer با سرعت گرمایش 20°C در ۱ min در اتمسفر نیتروژن از 100°C تا 600°C استفاده شد. برای مطالعه ساختار بلوری از پراش پرتویکس (XRD) Philips X'pert MPD استفاده شد. مورفولوژی لایه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی



شکل ۴: ساختار بهینه‌شده، پتانسیل الکترواستاتیک، هومو و لومو اسید استتاریک با استفاده از نظریه تابعی چگالی محاسبه‌شده است.



شکل ۵: چگالی الکترونی اوربیتال‌ها (PDOS) استتاریک اسید با استفاده از نظریه تابعی چگالی محاسبه‌شده است.

۲-۵- روش‌های محاسباتی

برای بررسی برهمکنش آلومینا با استتاریک اسید، ما مطالعه سوگانوما و همکاران [۳۰] را برای شبیه‌سازی‌های نظریه تابعی چگالی و دینامیک مولکولی دنبال کردیم. شبیه‌سازی‌ها توسط نرم‌افزار متریال استریو انجام شده است.

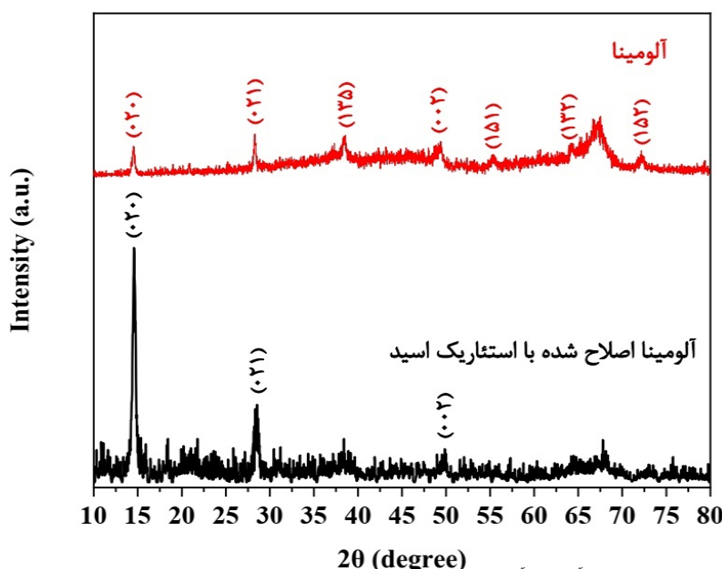
۲-۵-۱- نظریه تابعی چگالی

شبیه‌سازی نظریه تابعی چگالی با استفاده از ماژول DMol3 و توابع B3LYP و DNP برای بهینه‌سازی ساختار استتاریک اسید انجام شد. علاوه بر این، خواص الکترونیکی استتاریک اسید شامل بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده هومو، پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده لومو و چگالی الکترونی اوربیتال‌ها (PDOS) محاسبه شد. شکل

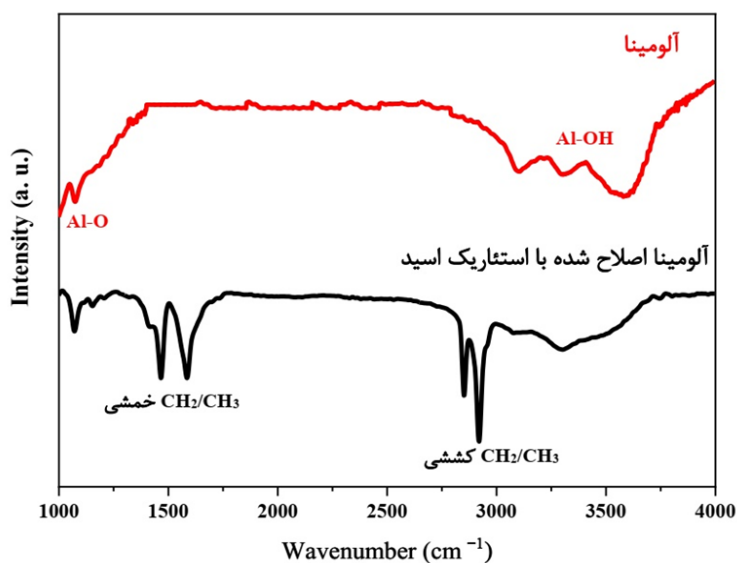
۳ A ساختار بهینه‌شده به دست آمده از شبیه‌سازی نظریه تابعی چگالی است.

۲-۵-۲- شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

برای ساخت سطح آلومینا، واحدهای تکراری آلومینا در امتداد صفحه (۰۲۰) در سلی با ابعاد $38/9 \times 28/5 \times 92/2 \text{ \AA}^3$ ساخته شدند (شکل ۳ B). سطح آلومینا با استفاده از روش گرادیان مزدوج بهینه‌سازی و میدان نیرو کامپس (COMPASSII) برای محاسبه برهمکنش‌های واندروالسی و الکترواستاتیکی در شعاع قطع 20 \AA اتم بیس استفاده شد. گروه هنگردی NVT و ترموستات آندرسن در دمای 70°C با گام 1 fs ثانیه برای 200 ps زمان شبیه‌سازی استفاده شد. در طول شبیه‌سازی‌ها، اتم‌های سطح آلومینا ثابت بودند



شکل ۶: آنالیز XRD لایه‌های آلومینا و آلومینا اصلاح‌شده با استتاریک اسید. (دمای لایه نشانی 100°C و زمان لایه نشانی ۹۰ s).



شکل ۷: طیف FT-IR لایه‌های آلومینا و آلومینا اصلاح‌شده با استتاریک اسید. (دمای لایه نشانی 100°C و زمان لایه نشانی ۹۰ s).

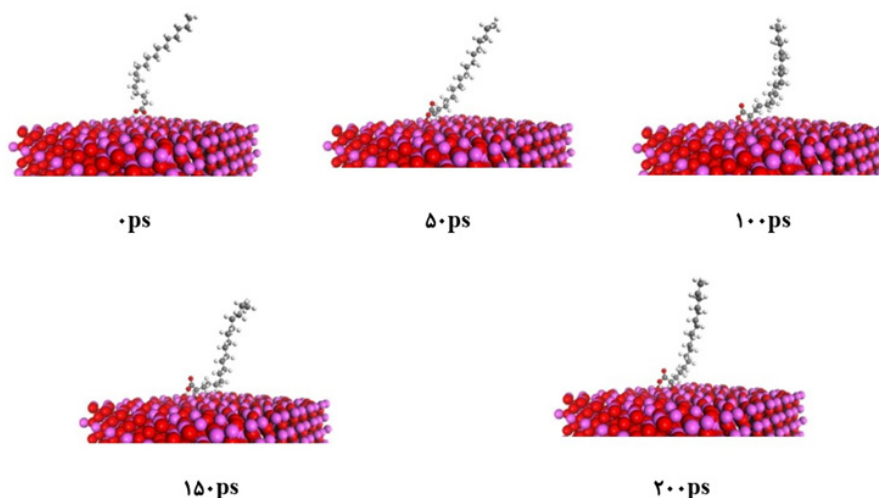
چگالی است. همان‌طور که بیان شد، استتاریک اسید دارای دو سر قطبی کربوکسیل و غیرقطبی آلکیل است. این مطلب در شکل ۴ B در پتانسیل الکترواستاتیک استتاریک اسید مشاهده می‌شود که قسمت قطبی پتانسیل بر روی سر قطبی کربوکسیل است. اوربیتال‌های مولکولی هومو و لومو مهم‌ترین اوربیتال‌های یک مولکول هستند. همان‌طور که در شکل ۴ C و D مشخص است، اوربیتال‌های هومو و لومو کاملاً در سمت سر قطبی استتاریک اسید متمرکز شده‌اند که نشان می‌دهند که قسمت فعال استتاریک اسید که قابلیت جذب و واکنش (انتقال، اهدا و یا اشتراک الکترون) بیشتر می‌تواند داشته باشد سر کربوکسیل استتاریک اسید است.

تا زمان محاسبه در فرآیند شبیه‌سازی کاهش یابد. شکل ۳ C فرآیند شبیه‌سازی برهمکنش استتاریک اسید بر سطح آلومینا را نشان می‌دهد. شکل شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برهمکنش استتاریک اسید بر سطح آلومینا را نشان می‌دهد که استتاریک اسید بهینه‌سازی شده با نظریه تابعی چگالی بر روی سطح آلومینا قرار داده شده و سپس فرآیند شبیه‌سازی صورت گرفته است.

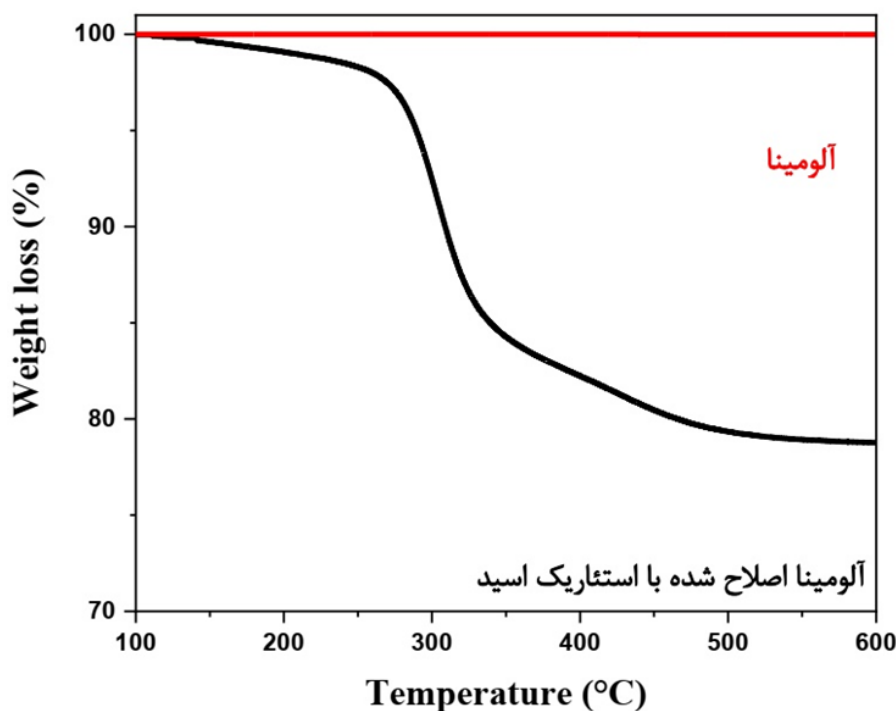
۳- نتایج و بحث

۳-۱- اصلاح سطح نانو ذرات آلومینا با استتاریک اسید

شکل ۴ A ساختار بهینه‌شده استتاریک با شبیه‌سازی نظریه تابعی



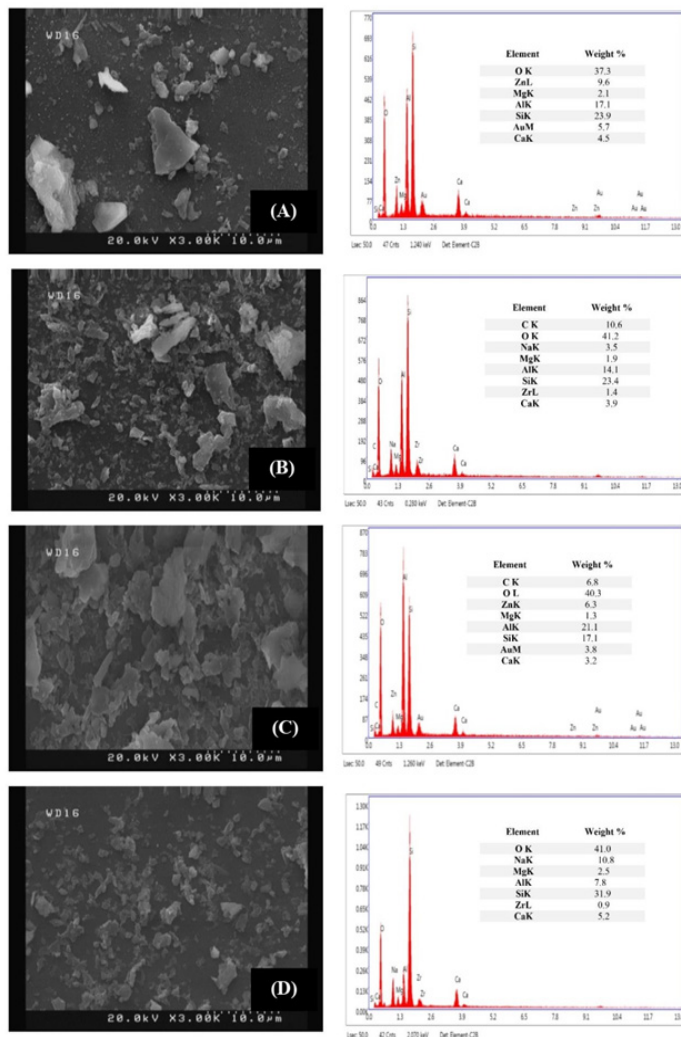
شکل ۸: عکس‌هایی از برهمکنش اسید استتاریک با سطح آلومینا (۰-۲۰) با استفاده از دینامیک مولکولی به‌دست‌آمده است



شکل ۹: TGA آلومینا و آلومینا اصلاح‌شده با استتاریک اسید.

سطح آلومینا است اما به سختی واکنش می‌دهد که برای واکنش کافی استفاده از انرژی اضافی مثل گرما (برای مثال روش اصلاح سطح استفاده شده در این پژوهش) ضروری است. شکل ۶ XRD لایه‌های آلومینا و پوشش داده شده با آلومینای اصلاح سطح شده با استتاریک اسید است. برای آلومینا، الگوی پراش ساختار ارتورومبیک را نشان می‌دهد (کارت JCPDS شماره ۲۲۵۴-۹۰۱-۹۶). علاوه بر این، برای لایه آلومینای اصلاح شده با استتاریک اسید، مشابه لایه آلومینا، سه پیک در ۲۸/۱۸، ۱۴/۴۹، و ۴۹/۲۱ درجه مشاهده می‌شود که نشان دهنده ساختار کریستالی ارتورومبیک است. با مقایسه الگوهای XRD از نانوذره آلومینا و لایه آلومینای اصلاح سطح شده با استتاریک اسید، می‌توان نتیجه گرفت که وجود احتمالی استتاریک اسید در سطح آلومینا و همین‌طور ساختار آمورف استتاریک اسید، سبب حذف تعدادی از پیک‌های اصلی نانوذره آلومینا شده است. این نتیجه بیشتر در مطالعات اجراوی و همکاران مشاهده شده است [۳۳]. از نتایج

تفاوت بین انرژی هومو و لومو، نوار ممنوعه مولکول است. انرژی بالای نوار ممنوعه نشان‌دهنده پایداری ترمودینامیکی و جنبشی بالاتری است، درحالی‌که در نوار ممنوعه کوچک انتقال الکترونیکی راحت‌تری را نشان می‌دهد؛ بنابراین، انرژی بالای نوار ممنوعه به معنای پایداری و همین‌طور تمایل به واکنش شیمیایی پایین‌تر است [۲۷]. در شکل ۵، از نمودار PDOS می‌توان به دست آورد که انرژی‌های هومو و لومو استتاریک اسید به ترتیب $62 \text{ eV} - 7$ و $18 \text{ eV} + 0$ است. در نتیجه، نوار ممنوعه استتاریک اسید $7/08 \text{ eV}$ به دست آمد. با توجه به آنکه آلومینا ماده‌ای نارسانا و دارای نوار ممنوعه‌ای بین $9 \text{ eV} - 7$ است و بیشتر به‌عنوان عایق استفاده می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت استتاریک اسید ماده مناسبی برای اصلاح سطح آلومینا است. علت این امر به سبب نزدیک بودن نوار ممنوعه استتاریک به آلومینا است که سبب می‌شود خواص نارسانایی آلومینا حفظ شود و علاوه بر آن به سبب آنکه سطح آلومینا با ماده استتاریک اسید اصلاح شده است خاصیت آب‌گریزی نیز پودر آلومینا پیدا کند. علاوه بر آن، نوار ممنوعه بالای استتاریک اسید نشان می‌دهد که این ماده دارای پایداری ترمودینامیکی خوبی بر



شکل ۱۰: SEM و EDS نمونه‌های آلومینا و آلومینا اصلاح شده با استتاریک اسید. (A) لایه آلومینا و آلومینا اصلاح شده با استتاریک اسید دمای متفاوتی: (B) ۱۱۰°C، (C) ۱۰۰°C و (D) ۱۴۰°C. (زمان لایه نشانی ۹۰ s).

شیمیایی بین آلومینا و استتاریک اسید صورت گرفته است. نبود پیک گروه کربونیل که مربوط به سر کربوکسیل اسید چرب است در طیف FT-IR لایه آلومینا اصلاح‌شده با استتاریک اسید نشان می‌دهد که پیوند شیمیایی از سمت سر قطبی و با شکستن پیوندهای گروه کربونیل صورت گرفته است که در تطابق با نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در بخش قبل است.

طبق نتایج XRD، برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، فقط سطح آلومینا (۰۲۰) مورد بررسی قرار گرفت که بیشترین شدت را برای لایه آلومینای اصلاح‌شده با استتاریک اسید داشت. همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، در شروع جذب، استتاریک اسید به صورت عمودی جذب می‌شوند. این به دلیل وجود گروه کربوکسیل و زنجیره آلکیل استتاریک اسید است [۲۸]. در ابتدای فرآیند جذب، به دلیل آب‌دوستی و قطبی بودن سطح آلومینا، گروه کربوکسیل کاملاً جذب می‌شود. در این بین، به دلیل آب‌گریزی و انعطاف‌پذیری زنجیره آلکیل، استتاریک اسید به سمت سطح خم می‌شود. سرانجام در پایان ۲۰۰ ps، استتاریک اسید در حالت تعادلی با سطح آلومینا قرار گرفته و فقط به سطح خم می‌شود و به‌طور کامل جذب نمی‌شود. این پدیده‌ها را می‌توان بر اساس طول زنجیره‌ای استتاریک اسید توضیح داد. افزایش طول زنجیره آلکیل منجر به افزایش بیشتر آب‌گریزی استتاریک اسید می‌شود. در نتیجه، آب‌گریزی زیاد استتاریک اسید باعث می‌شود که این اسید چرب به‌طور کامل جذب سطح نمی‌شود.

۳-۲- بررسی تأثیرات پارامترهای لایه نشانی

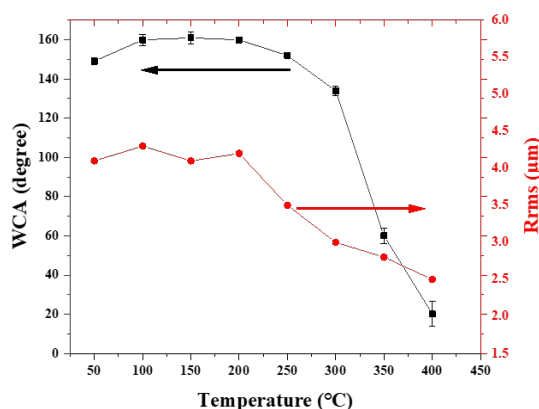
۳-۲-۱- دمای لایه نشانی

روش اسپری پایرولیز، لایه نشانی بر روی زیر لایه داغ است. در نتیجه دمای زیر لایه در حین لایه نشانی پارامتر اصلی در این روش است. دما زیر لایه، عامل اصلی در تشکیل و رشد لایه و همین‌طور چسبندگی با زیرلایه و مورفولوژی و زبری لایه

XRD می‌توان نتیجه گرفت استتاریک اسید بر روی سطح آلومینا وجود دارد با این‌وجود ماهیت برهمکنش (جذب فیزیکی و یا شیمیایی) بین آلومینا و استتاریک اسید را نمی‌توان از آنالیز XRD به دست آورد. از این‌رو آنالیز FT-IR نمونه‌ها گرفته شد.

شکل ۷ طیف FT-IR لایه‌های آلومینا و آلومینا اصلاح‌شده با استتاریک اسید را نشان می‌دهد. همان‌طور که برای آلومینا مشاهده می‌شود، پیک‌ها در $3500-3200 \text{ cm}^{-1}$ گروه Al-OH و پیک در 1072 cm^{-1} پیوندهای Al-O را نشان می‌دهد [۳۱]. برای آلومینا اصلاح‌شده با استتاریک اسید، پیک‌های 1583 cm^{-1} و 1463 به کشش‌های متقارن و غیرمتقارن کربوکسیلات مربوط است [۲۱، ۲۵]. پیک‌های 2918 cm^{-1} (CH_3) و 2850 cm^{-1} (CH_2) نشان‌دهنده وجود گروه‌های آلیفاتیک با زنجیره بلند است [۳۲]. با مقایسه طیف‌های FT-IR آلومینا و آلومینا اصلاح‌شده با استتاریک اسید، عدم وجود کشش کربونیل اسیدهای چرب در حدود 1702 cm^{-1} و ظاهر شدن دو پیک در 1583 و 1463 ، وجود پیوند شیمیایی بین آلومینا و استتاریک اسید را تأیید می‌کند [۳۲]. در نتیجه جذب استتاریک اسید بر روی سطح آلومینا به صورت شیمیایی صورت گرفته است.

به‌طور کلی در این بخش مشخص شد که وجود استتاریک اسید بر سطح نانوذره آلومینا سبب تغییر ساختار کریستالی نانوذره آلومینا نمی‌شود و لایه‌های رشد یافته در روش اسپری پایرولیز برای هر دو لایه آلومینا و آلومینا اصلاح‌شده با استتاریک اسید دارای ساختار کریستالی ارتورومبیک بودند. عدم تغییر ساختار کریستالی می‌تواند بیشتر مربوط درصد اسید چربی باشد که بر روی سطح آلومینا جذب شده است. درصد به نسبت کم استتاریک اسید بر روی سطح آلومینا سبب می‌شود که پیک‌های آلومینا بر لایه آلومینا اصلاح‌شده با استتاریک اسید به دست آید. درصد وزنی استتاریک اسید بر روی نانوذره آلومینا در ادامه با آنالیز TGA بررسی شده است. از طرفی آنالیز FT-IR نشان داد که جذب

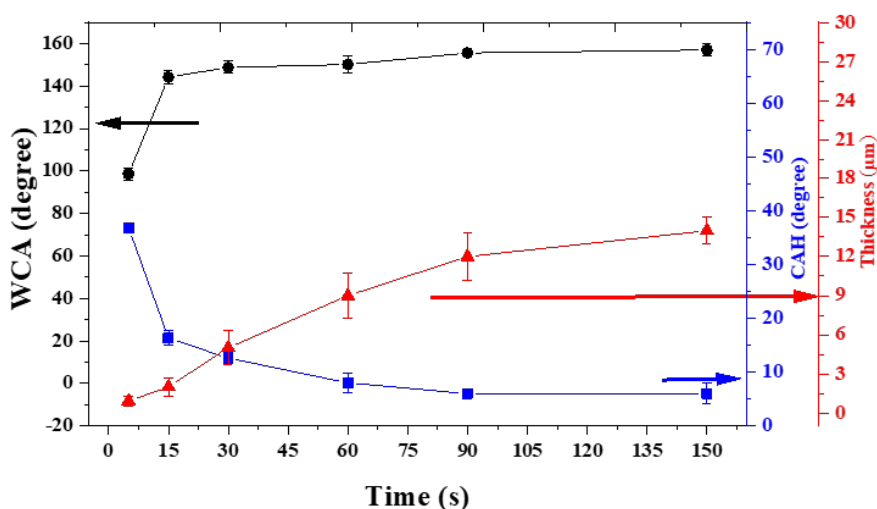


شکل ۱۱: (الف) تأثیر دماهای مختلف لایه نشانی بر روی زاویه تماس آب (WCA) و زبری جذر متوسط مربع (Rrms). (زمان لایه نشانی ۹۰ s).

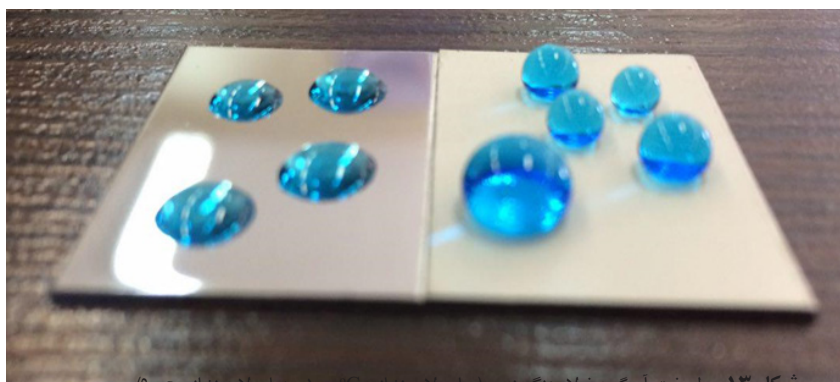
تابعی چگالی استتاریک اسید نشان داد که این اسد چرب به سختی واکنش می‌دهد و همین‌طور شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نشان داد که استتاریک اسید به سبب آب‌گریزی بالای به‌طور کامل جذب سطح آلومینا نمی‌شود. در نتیجه جذب کم استتاریک اسید بر روی سطح آلومینا مشخص شده با آنالیزهای TGA و EDS در تطابق با نتایج شبیه‌سازی اتمی است.

در شکل ۱۰، SEM و EDS نمونه ساخته‌شده توسط آلومینا و همچنین نمونه‌های ساخته‌شده با آلومینا اصلاح‌شده با استتاریک اسید در دمای لایه نشانی ۱۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر SEM، می‌توان نتیجه گرفت که مورفولوژی سطح با افزایش دما تغییر کرده است. از طرف دیگر، نتایج EDS نشان می‌دهد که افزایش دما باعث کاهش درصد کربن روی لایه شده است که نشان‌دهنده حضور استتاریک اسید در نمونه ساخته‌شده در دمای ۱۰۰، درصد کربن ۱۰/۶ است. در دمای لایه نشانی ۳۰۰ مقدار کربن به ۶/۸ کاهش یافته است. در دمای ۴۰۰ برای نمونه آلومینا اصلاح‌شده با استتاریک اسید مانند نمونه ساخته‌شده با آلومینا، هیچ مقدار کربنی در ترکیبات لایه

تشکیل شده است. در شکل ۹ TGA آلومینا و آلومینای اصلاح‌شده با استتاریک اسید نشان داده شده است. با توجه به آنکه آلومینا در محدوده دمایی ۶۰۰-۱۰۰ °C کاهش وزن ندارد، تمام کاهش وزن در این محدوده دمایی در TGA آلومینای اصلاح‌شده با استتاریک اسید مربوط به استتاریک اسید است. دمای تبخیر استتاریک اسید ۳۸۳ °C است. همان‌طور که در نمودار TGA مشخص است، تبخیر استتاریک اسید از سطح آلومینا در ۳۰۰ °C شروع و در ۴۰۰ °C به بعد به‌طور کامل از سطح آلومینا تبخیر می‌شود. از طرفی با مقایسه TGA آلومینا و آلومینا اصلاح‌شده با استتاریک اسید می‌توان نتیجه گرفت که کاهش ۲۰٪ وزنی برای TGA آلومینا اصلاح‌شده با استتاریک اسید مربوط به مقدار استتاریک اسید جذب‌شده بر سطح آلومینا بوده است. درصد کم‌وزنی استتاریک اسید بر روی سطح آلومینا مطابق با نتایج XRD نمونه‌ها است که بررسی شده بود. نتایج XRD نشان داد که برای هر دو لایه آلومینا و آلومینا اصلاح‌شده با استتاریک اسید ساختار کریستالی ارتورومبیک به دست آمد که احتمالاً به سبب مقدار کم استتاریک اسید جذب‌شده بر روی نانوذره آلومینا است. در شبیه‌سازی نظریه



شکل ۱۲: تأثیر زمان لایه نشانی مختلف بر زاویه تماس آب (WCA)، پسماند زاویه تماس (CAH) و ضخامت لایه نمونه‌ها. (دمای لایه نشانی ۱۰۰ °C).



شکل ۱۳: سطح فوق آب‌گریز فولاد رنگ برن. (دمای لایه نشانی ۱۰۰ °C و زمان لایه نشانی ۹۰ s).

۱۳). همان‌طور که مشاهده می‌شود، قطره‌های آب (برای دیدن بهتر روی زیرلایه رنگ آبی شده است) در حالت فوق آب‌گریز بر روی پوشش فولاد زنگ نزن هستند. همان‌طور که در شکل ۱۴ نشان داده شده است، نمونه دارای خواص مکانیکی عالی هستند. مشاهده می‌شود که با افزایش تعداد دفعات اصطکاک، زاویه تماس نمونه‌ها کاهش می‌یابد. به دلیل وجود چسبندگی مناسب میان لایه و زیرلایه، نمونه‌ها عملکرد ضد اصطکاک قوی را نشان می‌دهند. هنگامی که دفعات اصطکاک به ۶۰۰ مرتبه می‌رسد، نمونه‌ها هنوز فوق آب‌گریز هستند و حتی پس از ۱۰۰۰ مرتبه اصطکاک، می‌توان مشاهده کرد که پوشش هنوز در حالت آب‌گریز است که نشان می‌دهد که این روش می‌تواند برای ساخت سطح فوق آب‌گریز فولاد زنگ نزن با مقاومت مناسب به سایش استفاده شود.

۴- نتیجه‌گیری

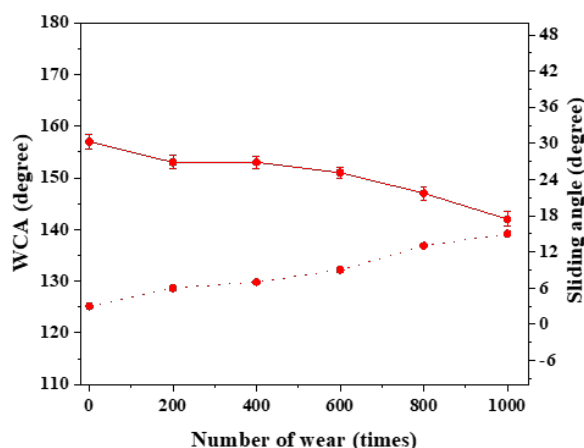
در این مطالعه، سطوح فوق آب‌گریز با استفاده از روش اسپری پایرولیز توسط سوسپانسیون آلومینا اصلاح‌شده با استتاریک اسید در ۲-پروپانول تولید شد. نتایج به شرح زیر است:

(۱) در مرحله اول، استتاریک اسید در سطح آلومینا سنتز شد. نتایج آنالیز FT-IR نشان داد که واکنش شیمیایی بین اسیدهای چرب و آلومینا اتفاق افتاده است. نتایج آنالیز TGA نشان داد که استتاریک اسید به مقدار ۲۰٪ بر روی سطح آلومینا جذب شده است. با استفاده از شبیه‌سازی‌های نظریه تابعی چگالی و دینامیک مولکولی، ساختار اوربیتال‌ها و نحوه جذب اسید چرب بر روی پودر آلومینا شرح داده شد.

(۲) در مرحله دوم، لایه آلومینا پوشش داده‌شده با استتاریک اسید فوق آب‌گریز با XRD و EDS مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ساختار لایه‌ها ارتورومبیک است و وجود کربن در لایه نشان‌دهنده وجود استتاریک اسید در سطح آلومینا است.

(۳) افزایش دمای لایه نشانی سبب تغییر زیادی بر روی زبری و ترشوندگی نمی‌شود. البته توجه بدین نکته بسیار مهم است که افزایش دمای بالا به‌خصوص بالاتر از دمای تبخیر اسید چرب، سبب تجزیه اسید چرب و آب‌دوستی سطح شد.

(۴) سطح فوق آب‌گریز بر روی سطح فولاد زنگ نزن با استفاده از سوسپانسیون آلومینای اصلاح‌شده توسط استتاریک اسید در الکل ۲-پروپانول در دما ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۹۰ ثانیه لایه نشانی با زاویه تماس با آب حدود ۱۶۰ درجه با مقاومت به سایش به دست آمد.



شکل ۱۴: آزمایش دفعات سایش سطح فوق آب‌گریز فولاد زنگ نزن بر اساس زاویه تماس آب (WCA) و پسماند زاویه تماس (CAH).

باقی نمانده است. نتایج EDS تطبیق مناسبی با نتایج TGA دارد. تبخیر استتاریک اسید و تغییر مورفولوژی لایه می‌تواند تأثیر بسیار زیادی بر روی خاصیت ترشوندگی نمونه‌ها داشته باشد. از این رو زاویه تماس و زبری نمونه‌ها مورد مطالعه قرار گرفتند.

با توجه به شکل ۱۱، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش دما تا ۲۰۰°C تأثیر زیادی بر روی زاویه تماس و زبری نمونه نداشته است. کاهش زبری و زاویه تماس، از دمای ۲۵۰°C شروع شده است. این امر بیشتر در عکس‌های SEM مشاهده شده بود. در دمای ۳۰۰°C نمونه کاملاً آب‌دوست است. به نظر می‌رسد از دمای ۳۰۰°C تبخیر استتاریک تأثیر اصلی روی زاویه تماس داشته است. نتایج EDS نشان داد که در دمای ۴۰۰°C، کربنی در ترکیبات لایه وجود ندارد که با مشاهده نتایج ترشوندگی می‌توان نتیجه گرفت که تبخیر کامل استتاریک اسید سبب شده لایه کاملاً آب‌دوست شود. در نتیجه دمای لایه نشانی ۱۰۰°C، دمای بهینه در ساخت نمونه‌ها فوق آب‌گریز به روش اسپری پایرولیز بود.

۳-۲-۲- زمان لایه نشانی

شکل ۱۲ اثر زمان لایه نشانی بر زاویه تماس، CAH و ضخامت لایه نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود، ضخامت لایه‌ها با افزایش زمان لایه نشانی افزایش می‌یابد. در نمونه‌های ما، از ۵ به ۹۰ ثانیه، زاویه تماس از ۹۷ درجه به ۱۶۰ درجه افزایش یافته و پس از آن از ۹۰ به ۱۵۰ ثانیه، زاویه تماس تقریباً ثابت بود. پس از ۶۰ ثانیه نمونه‌ها فوق آب‌گریز بودند و ۹۰ ثانیه زمان لایه نشانی کافی با CAH ۷ درجه و ضخامت ۱۲ میکرومتر بود.

۳-۳- سطح مختلف فوق آب‌گریز فولاد زنگ نزن

این روش اسپری بر روی لایه فولاد زنگ نزن استفاده شد (شکل

۵- مراجع

- [1] H. Daneshmand, M. Rezaeinasab, M. Asgary, M. Karimi. Wettability alteration and retention of mixed polymer-grafted silica nanoparticles onto oil-wet porous medium. *Petroleum Science* (2021);1-21.
- [2] H. Daneshmand, F. Nouri, M. Rezaeinasab, M. R. Mohammadi-zadeh. Deposition of Superhydrophobic Fatty Acid-Coated Al₂O₃ Films by Spray Pyrolysis Method: Effect of Dispersion Mediums on Morphology and Roughness of the Layer. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 2 (2021),335-43.
- [3] T. Fan, J. Miao, Z. Li, B. Cheng. Bio-inspired robust superhydrophobic-superoleophilic polyphenylene sulfide membrane for efficient oil/water separation under highly acidic or alkaline conditions. *Journal of Colloid and Interface Science* 373 (2019),11-22.
- [4] Y. Qing, C. Long, K. An, C. Hu, C. Liu. Sandpaper as template for a robust superhydrophobic surface with self-cleaning and anti-snow/icing performances. *Journal of Colloid and Interface Science* 548 (2019),224-32.
- [5] S. Abbasi, M. Nouri, A. S. Rouhaghdam. A novel combined method for fabrication of stable corrosion resistance superhydrophobic surface on Al alloy. *Corrosion Science* 159 (2019),108144.
- [6] Y. Liu, H. Gu, Y. Jia, J. Liu, H. Zhang, R. Wang, B. Zhang, H. Zhang, Q. Zhang. Design and preparation of biomimetic polydimethylsiloxane (PDMS) films with superhydrophobic, self-healing and drag reduction properties via replication of shark skin and SI-ATRP. *Chemical Engineering Journal* 356 (2019),318-28.
- [7] H. Daneshmand, M. Araghchi, M. Asgary. A spray pyrolysis method for fabrication of superhydrophobic copper substrate based on modified-alumina powder by fatty acid. *Journal of Particle Science & Technology* 6 (2020),25-36.
- [8] H. Daneshmand, A. Sazgar, M. Araghchi. Fabrication of robust and versatile superhydrophobic coating by two-step spray method: An experimental and molecular dynamics simulation study. *Applied Surface Science* 567 (2021),150825.
- [9] F. Foadi, G. H. ten Brink, M. R. Mohammadzadeh, G. Palasantzas. Roughness dependent wettability of sputtered copper thin films: The effect of the local surface slope. *Journal of Applied Physics* 125(2019),244307.
- [10] F. Foadi, S. M. V. Allaei, G. Palasantzas, M. R. Mohammadi-zadeh. Roughness-dependent wetting behavior of vapor-deposited metallic thin films. *Physical Review E* 100 (2019),022804.
- [11] R. Tan, H. Xie, J. She, J. Liang, H. He, J. Li, Z. Fan, B. Liu. A new approach to fabricate superhydrophobic and antibacterial low density isotropic pyrocarbon by using catalyst free chemical vapor deposition. *CARBON* 145 (2019),359-66.
- [12] R. Akbari, G. Godeau, M. Mohammadzadeh, F. Guittard, T. Darmanin. Fabrication of Superhydrophobic Hierarchical Surfaces by Square Pulse Electrodeposition: Copper-Based Layers on Gold/Silicon (100) Substrates. *ChemPlusChem* 84 (2019),368-73.
- [13] R. Akbari, G. Godeau, M. Mohammadzadeh, F. Guittard, T. Darmanin. The influence of bath temperature on the one-step electrodeposition of non-wetting copper oxide coatings. *Applied Surface Science* 503 (2020),144094.
- [14] R. Akbari, M. Mohammadzadeh, M. K. Aminian, M. Abbasnejad. Hydrophobic Cu₂O surfaces prepared by chemical bath deposition method. *Applied Physics A* 125 (2019),190.
- [15] D. Lin, X. Zeng, H. Li, X. Lai, T. Wu. One-pot fabrication of superhydrophobic and flame-retardant coatings on cotton fabrics via sol-gel reaction. *Journal of Colloid and Interface Science* 533 (2019),198-206.
- [16] K. Seo, M. Kim, S. Seok. Transparent superhydrophobic surface by silicone oil combustion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 492 (2016),110-8.
- [17] Q. Y. Cheng, M. C. Liu, Y. D. Li, J. Zhu, A. K. Du, J. B. Zeng. Biobased super-hydrophobic coating on cotton fabric fabricated by spray-coating for efficient oil/water separation. *Polymer Testing* 66 (2018),41-7.
- [18] X. Chen, Y. Gong, D. Li, H. Li. Robust and easy-repairable superhydrophobic surfaces with multiple length-scale topography constructed by thermal spray route. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 492 (2016),19-25.
- [19] J. Li, Z. Jing, F. Zha, Y. Yang, Q. Wang, Z. Lei. Facile spray-coating process for the fabrication of tunable adhesive superhydrophobic surfaces with heterogeneous chemical compositions used for selective transportation of microdroplets with different volumes. *ACS Applied Materials & Interfaces* 6 (2014),8868-77.
- [20] J. Li, H. Wan, X. Liu, Y. Ye, H. Zhou, J. Chen. Facile fabrication of superhydrophobic ZnO nanoparticle surfaces with erasable and rewritable wettability. *Applied Surface Science* 258 (2012),8585-9.
- [21] L. Feng, H. Zhang, P. Mao, Y. Wang, Y. Ge. Superhydrophobic alumina surface based on stearic acid modification. *Applied Surface Science* 257 (2011),3959-63.
- [22] A. Matsuda, T. Matoda, T. Kogure, K. Tadanaga, T. Minami, M. Tatsumisago. Formation of anatase nanocrystals-precipitated silica coatings on plastic substrates by the sol-gel process with hot water treatment. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 27 (2003),61-9.
- [23] E. Richard, S. Aruna, B. J. Basu. Superhydrophobic surfaces fabricated by surface modification of alumina particles. *Applied Surface Science* 258 (2012),10199-204.
- [24] E. Taghvaei, A. Moosavi, A. Nouri-Borujerdi, M. Daeian, S. Vafaeinejad. Superhydrophobic surfaces with a dual-layer micro- and nanoparticle coating for drag reduction. *ENERGY* 125 (2017), 1-10.
- [25] J. Li, X. Liu, Y. Ye, H. Zhou, J. Chen. A simple solution-immersion process for the fabrication of superhydrophobic cupric stearate surface with easy repairable property. *Applied Surface Science* 258 (2011),1772-5.
- [26] R. Lakshmi, B.J. Basu. Fabrication of superhydrophobic sol-gel composite films using hydrophobically modified colloidal zinc hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 339 (2009),454-60.

- [27] J. Li, Z. Jing, Y. Yang, L. Yan, F. Zha, Z. Lei. A facile solution immersion process for the fabrication of superhydrophobic ZnO surfaces with tunable water adhesion. *Materials Letters* 108 (2013),267-9.
- [28] H. Daneshmand, M. Araghchi, M. Asgary, M. Karimi, M. Torab-Mostaedi. New insight into adsorption mechanism of nickel-ammonium complex on the growth of nickel surfaces with hierarchical nano/microstructure. *Results in Surfaces and Interfaces* (2021),100014.
- [29] H. Daneshmand, M. Karimi, M. Araghchi, M. Asgary. Effect of graphene sheets aggregation on the dislocation-blocking mechanism of nanolaminated aluminum/graphene composite: Molecular dynamics simulation study. *Amirkabir Journal of Mechanical Engineering* (2021).
- [30] Y. Suganuma, S. Yamamoto, T. Kinjo, T. Mitsuoka, K. Umemoto. Wettability of Al₂O₃ Surface by Organic Molecules: Insights from Molecular Dynamics Simulation. *The Journal of Physical Chemistry B* 121 (2017),9929-35.
- [31] J. Webber, J. Zorzi, C. Perottoni, S.M. Silva, R. Cruz. Identification of α -Al₂O₃ surface sites and their role in the adsorption of stearic acid. *Journal of Materials Science* 51 (2016),5170-84.
- [32] R. Lakshmi, B. J. Basu. Fabrication of superhydrophobic sol-gel composite films using hydrophobically modified colloidal zinc hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 339 (2009),454-60.
- [33] N. Agrawal, S. Munjal, M.Z. Ansari, N. Khare. Superhydrophobic palmitic acid modified ZnO nanoparticles, *Ceramics International* 43 (2017),14271-14276.