

دکتر محمد مسعود محبی،  
نویسنده مسئول مقاله، عضو  
هیئت علمی دانشگاه بین المللی  
امام خمینی

# ساخت پوشش‌های مزوسیلیس به روش خودآرایی القاشده با تبخیر؛ مروری بر ساز و کار، عوامل مؤثر و قابلیت‌ها

فاطمه حسن آقائی، محمد مسعود محبی\*

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

چکیده: لایه‌های نازک مزوسیلیس دارای اهمیت و کاربرد زیادی در حوزه‌های مختلف هستند. کنترل شکل، اندازه و میزان تخلخل‌های پوشش‌ها، نقش مهمی در عملکرد این پوشش در کاربردهای مختلف ایفا می‌کند. به‌منظور دستیابی به ویژگی‌های موردنظر، به‌کارگیری روش‌های مناسب اهمیت بسیاری دارد. در میان روش‌های مختلفی که برای ساخت پوشش‌های مزوسیلیس مورد استفاده قرار می‌گیرند، پرکاربردترین روش، روش خودآرایی القاشده با تبخیر است. امکان به‌کارگیری انواع عوامل فعال سطحی برای ایجاد تخلخل، ساخت انواع پوشش با ویژگی‌های مختلف، قابلیت اعمال پوشش بر انواع زیرلایه با شکل و جنس‌های گوناگون (فلزی، سرامیکی و پلیمری) از جمله مزایای این روش هستند. مهم‌ترین بخش روش خودآرایی القاشده با تبخیر، آماده‌سازی محلول است و برای این کار نیاز است واکنش‌های صورت گرفته، مراحل آن و نقش هر یک از اجزا به‌خوبی شناخته شود. در این مقاله مروری به روش خودآرایی القاشده با تبخیر برای ساخت پوشش‌های مزوسیلیس، عوامل مؤثر بر آن و مهم‌ترین قابلیت‌های این روش پرداخته می‌شود.

کلمات کلیدی: مزوسیلیس، پوشش، تخلخل، خودآرایی

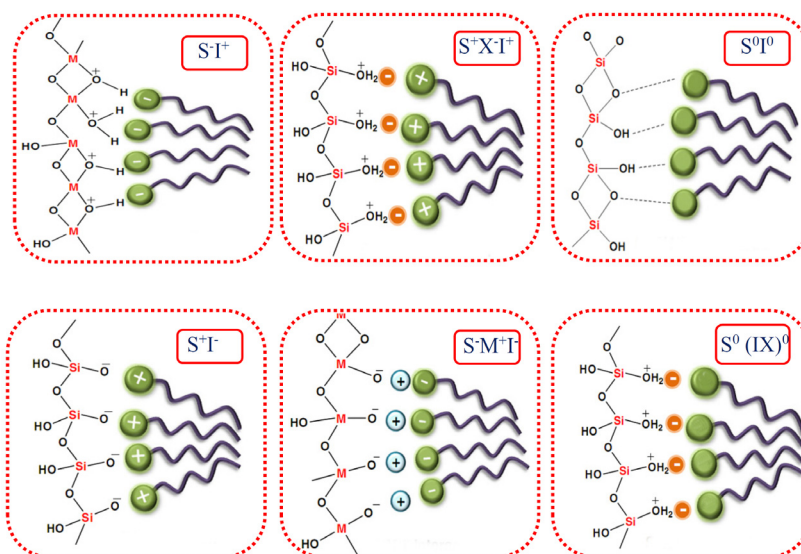
## ۱- مقدمه

در میان اشکال مختلف مزوسیلیس که شامل نانو ذرات، پوشش‌ها و لایه‌های نازک، قطعات یک‌پارچه و ساختارهای هسته-پوسته هستند، لایه‌های نازک مزوسیلیس دارای اهمیت و کاربرد زیادی در حوزه‌های مختلف می‌باشند [۱]. کنترل شکل، اندازه و میزان تخلخل‌های پوشش‌های ساخته‌شده، نقش مهمی در عملکرد این پوشش‌ها در کاربردهای مختلف ایفا می‌کند [۲]. به‌عنوان مثال این پوشش‌ها با دارا بودن توزیع باریکی از اندازه‌ی تخلخل‌ها و قابلیت کنترل دقیق شکل آن‌ها، گزینه مناسبی برای استفاده به‌عنوان بستر کنش‌یارها و حسگرهای شیمیایی نظیر حسگر pH هستند [۳]. ویژگی قابل کنترل دیگر این پوشش‌ها، میزان تخلخل‌های آن‌هاست؛ به‌طوری که وجود تخلخل‌های زیاد آن‌ها باعث کاربرد این پوشش‌ها به‌عنوان یک پوشش با ضریب دی‌الکتریک کم در مدارهای مجتمع شده است [۴]. همچنین پایداری حرارتی و سازگاری ترکیب آن با زیرلایه سیلیکونی، از ویژگی‌های مناسب دیگر این پوشش در این کاربرد است [۵]. این پوشش‌ها با دارا بودن ویژگی‌هایی مانند قابلیت جذب و بارگیری مقادیر نسبتاً زیادی از مولکول‌های زیست فعال [۶] و قابلیت غربال مولکولی در پزشکی نیز کاربرد فراوانی پیدا کرده‌اند که اصلی‌ترین کاربرد آن‌ها در سامانه‌های ره‌ایش آهسته دارو است [۷]. به‌منظور دستیابی به ویژگی‌های موردنظر، استفاده از یک روش ساخت مناسب اهمیت بسیاری دارد. باوجود اینکه روش‌های مختلفی برای ساخت پوشش‌های مزوسیلیس وجود دارد، اما این روش‌ها دارای معایبی هستند [۸]. برخی از این روش‌ها زمان‌بر بوده و نیاز به اعمال شرایط خاصی دارند [۹]. علاوه بر این در برخی از روش‌ها، بخشی از محصول نهایی به‌صورت پودر بوده و این عامل کاربرد پوشش‌ها را مختل می‌کند [۱۰]. پرکاربردترین روش ساخت پوشش‌های مزومتخلخل، روش خودآرایی القاشده با تبخیر (Evaporation Induced Self-Assembly)

است. از مزایای این روش می‌توان به امکان به‌کارگیری انواع عوامل فعال سطحی برای ایجاد تخلخل، ساخت انواع پوشش با ویژگی‌های متنوع [۱۱]، قابلیت اعمال پوشش بر انواع زیرلایه با شکل و جنس‌های گوناگون (فلزی، سرامیکی و پلیمری) و ساخت پوشش‌های عامل‌دار شده اشاره کرد [۱۲]. این مقاله روش ساده، سریع و پرکاربرد خودآرایی القاشده با تبخیر و قابلیت‌های مهم آن را توصیف می‌کند.

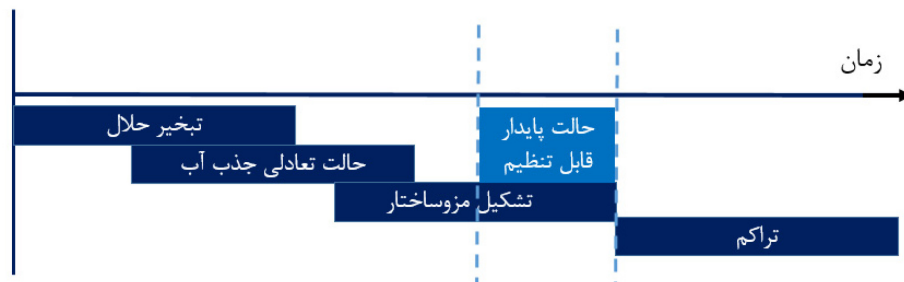
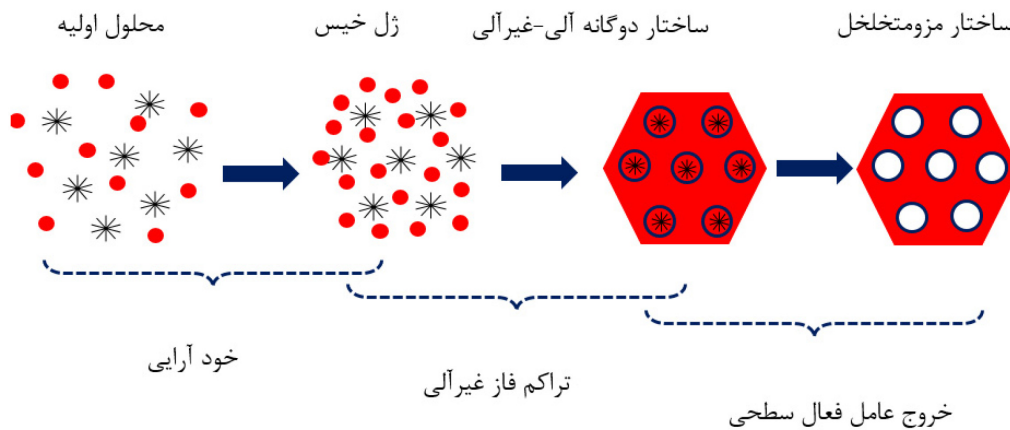
## ۲- معرفی روش خودآرایی القاشده با تبخیر

خودآرایی به معنای آرایش خود به خودی مواد به کمک برهم‌کنش‌های غیرکوالانت (مانند پیوند هیدروژنی، نیروی واندروالس، نیروی الکتروستاتیک و موارد دیگر) است [۱۳]. در روش خودآرایی القاشده با تبخیر، لایه‌های نازک مزوسیلیس به کمک خودآرایی پیش‌ماده سیلیس-عامل فعال سطحی تهیه می‌شوند. عوامل فعال سطحی، مولکول‌های آمفیپاتیک هستند. این بدین معنی است که این مولکول‌ها از دو بخش سر آب‌دوست و دم آب‌گریز تشکیل شده‌اند و به دلیل وجود این خاصیت، هنگامی که در محیط‌های آبی یا روغنی قرار می‌گیرند، جهت کاهش انرژی آزادشان در کنار هم تجمع یافته و ساختارهای منظمی به نام میسل را تشکیل می‌دهند [۱۴]. تشکیل میسل همراه با پدیده افزایش غلظت است؛ به طوری که پیش از اینکه غلظت مولکول‌های عامل فعال سطحی به غلظت بحرانی برسد، مولکول‌ها به صورت مجزا در محلول وجود دارند. با افزایش غلظت و رسیدن به غلظت بحرانی که در این روش در اثر تبخیر حلال اتفاق می‌افتد، میسل‌ها تشکیل می‌شوند. این میسل‌ها به‌عنوان یک شابلون ابر مولکول برای پیش‌ماده‌های معدنی عمل می‌کنند و به آن‌ها متصل می‌شوند [۱۵]. در این روش پوشش‌های مزوسیلیس در اثر تبخیر حلال در یک محلول ساخته می‌شوند. در این محلول هنگامی که حلال تبخیر می‌شود، عامل فعال سطحی به صورت کاملاً خود به خودی منظم شده و بین الیگومر سیلیکایی و میسل اتصال ایجاد می‌شود. تشکیل مزوساختارها بر پایه‌ی برهم‌کنش میان عامل فعال سطحی-پیش‌ماده‌ی غیرآلی است. در هنگام تشکیل میسل، سر آب‌دوست مولکول عامل فعال سطحی به سمت محیط آبی و دم آب‌گریز آن به سمت داخل میسل قرار می‌گیرد [۱۶]. بسته به نوع عامل فعال سطحی و pH محیط، شش نوع برهم‌کنش کلی میان عامل فعال سطحی (S) و پیش‌ماده غیرآلی (I) وجود دارد که توسط پیوندهای الکتروستاتیک یا هیدروژنی انجام می‌شود. این برهم‌کنش‌ها می‌توانند مستقیم باشند و یا در مواردی که بار الکتریکی عامل فعال سطحی و پیش‌ماده غیرآلی یکسان است، در حضور یون‌های واسطه (X یا M) انجام شوند (شکل ۱). مسیر  $S^+X^+I^-$  در محیط اسیدی و در حضور آنیون‌های هالوژنی ( $X^- = Cl^-, Br^-$ ) صورت می‌گیرد و مسیر  $S^-M^+I^-$  نیز در محیط بازی و در حضور کاتیون‌های قلیایی تحقق می‌یابد. مسیرهای دیگری نیز با برهم‌کنش‌های مسیر خنثی برای مواد فعال سطحی غیر یونی پیشنهاد شده است که بیان‌کننده‌ی برهم‌کنش اصلی بین عامل فعال سطحی و جزء غیرآلی توسط پیوند هیدروژنی است و با نماد  $S^0I^0$  و  $S^0(IX)^0$  نمایش داده می‌شوند [۱۷].



شکل ۱- انواع برهم‌کنش‌های میان میسل و پیش‌ماده سیلیکا [۱۷]

با تبخیر حلال و رسیدن به غلظت مشخص، میسل‌ها به شکل‌های کروی و میله‌ای درمی‌آیند و با کنار هم قرار گرفتن میسل‌ها، فاز بلور- مایع به وجود می‌آید [۱۸]. اتفاقات انجام‌شده در این روش بر مبنای تبخیر حلال به سه مرحله زمانی تقسیم‌بندی 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 انتها نیز اتانول به صورت کامل تبخیر شده و آب جذب می‌شود. در نتیجه ساختار شروع به متراکم شدن می‌کند [۱۹]. عملیات حرارتی باعث متراکم شدن و پایداری ساختار شده و با خروج عامل فعال سطحی پوشش‌های مزوسیلیس شکل می‌گیرد. روندی از مراحل انجام‌شده در شکل (۲) دیده می‌شود.

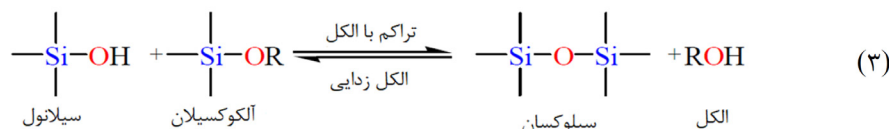
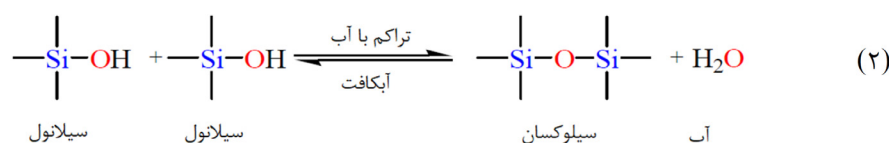
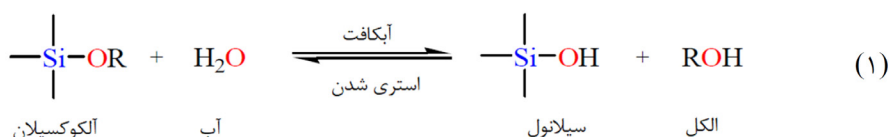


شکل ۲- مراحل روش خودآرایبی القاشده با تبخیر [۱۹].

## ۲-۱- آماده‌سازی محلول

نخستین گام در این روش، تهیه یک محلول رقیق مواد اولیه است. به منظور افزایش میل ترکیبی سر آب‌دوست این مواد با پیش‌ماده سیلیکایی، بهتر است پیش‌ماده تحت واکنش آبکافت قرار گیرد. بنابراین روش سل-ژل با امکان کنترل بسیار خوب خواص ماده و تکرارپذیری زیاد برای این کار انتخاب می‌شود [۲۰]. اساساً در یک واکنش سل-ژل، پیش‌ماده موردنظر که معمولاً یک آلکوکسیدی فلزی است، در آب یا الکل حل شده و یک محلول همگن به دست می‌آید و به یک شبکه غیرآلی تبدیل می‌شود. معادلات ۱ تا ۳ واکنش‌های انجام‌شده را نشان می‌دهد.

چالش بزرگی که در این روش وجود دارد این است که خودآرایبی مولکول‌های عامل فعال سطحی باید پیش از اینکه تراکم فاز غیرآلی آن را متوقف کند، به پایان برسد. به همین دلیل نیاز است واکنش آبکافت به صورت کامل انجام شود و تا حد امکان سرعت واکنش تراکم آهسته باشد [۲۱]. واکنش آبکافت شامل حمله اکسیژن موجود در آب به اتم Si است و در آن گروه OR پیش ماده با گروه OH موجود در آب جایگزین می‌شود. لازم به ذکر است که در حضور حلال‌هایی مانند اتانول این واکنش آسان‌تر انجام می‌شود. در واقع پیش از اینکه واکنش آبکافت اتفاق بیفتد، باید پیش ماده و آب به صورت همگن درآیند؛ اما این دو ماده امتزاج‌ناپذیر بوده و از الکل‌ها به عنوان حلال استفاده می‌شود. آبکافت در حضور کنتشیار با سرعت بیش‌تر و به طور کامل انجام می‌شود [۲۲].



## ۲-۲-۲- اعمال پوشش

در ساخت پوشش‌های مزوسیلیس، لایه‌نشانی محلول نیز به‌عنوان یک گام مهم شناخته شده و تأثیر زیادی در شکل‌گیری یک ساختار منظم دارد. در این مرحله خودآرایی و متراکم شدن اولیه اتفاق می‌افتد. نکته مهمی که در روش خودآرایی القاشده با تبخیر وجود دارد، این است که ساختار تخلخل‌ها و بافت پوشش تشکیل شده، به‌شدت متأثر از شرایط تبخیر حلال است. به همین دلیل روش‌هایی مانند استفاده از افشانه به علت تبخیر سریع حلال، کم‌تر مورد توجه قرار گرفته‌اند. لایه‌نشانی محلول می‌تواند به روش‌های مختلفی انجام شود که در میان این روش‌ها، روش پوشش‌دهی فروبری و پوشش‌دهی چرخشی رایج‌تر هستند [۲۳-۲۴]. در روش پوشش‌دهی فروبری زیرلایه وارد محلول شده و سپس با یک سرعت ثابت و مشخصی از آن خارج می‌شود. هنگامی که زیرلایه خارج می‌شود، حلال تبخیر شده و غلظت عامل فعال سطحی به بالاتر از غلظت بحرانی رسیده و پس از تشکیل میسل، شروع به تشکیل فاز بلور-مایع می‌کند. ضخامت پوشش تشکیل شده در این روش، وابسته به سرعت خروج زیرلایه از محلول، گرانروی، چگالی محلول و کشش سطحی است [۲۵].

در روش پوشش‌دهی چرخشی چند قطره از محلول بر زیرلایه ریخته شده و سپس تحت یک سرعت زاویه‌ای ثابت شروع به چرخش می‌کند و بدین ترتیب به علت وارد شدن نیروی مرکزگریز، محلول به‌صورت یکنواخت روی زیرلایه پخش می‌شود [۲۶]. در این روش علاوه بر اینکه سرعت چرخش بر ضخامت پوشش تشکیل شده تأثیر می‌گذارد، بر تشکیل ساختار مزومتخلخل نیز مؤثر است. در سرعت‌های پایین‌تر، سرعت تبخیر کم بوده و کنترل شکل‌ها راحت‌تر انجام می‌شود. زمان چرخش نیز عامل تأثیرگذار دیگری است؛ به‌طوری که زمان‌های طولانی منجر به پیدایش نظم بیش‌تری می‌شود [۲۷]. در شکل ۳ (الف) تأثیر زمان چرخش بر روی میزان نظم دیده می‌شود.

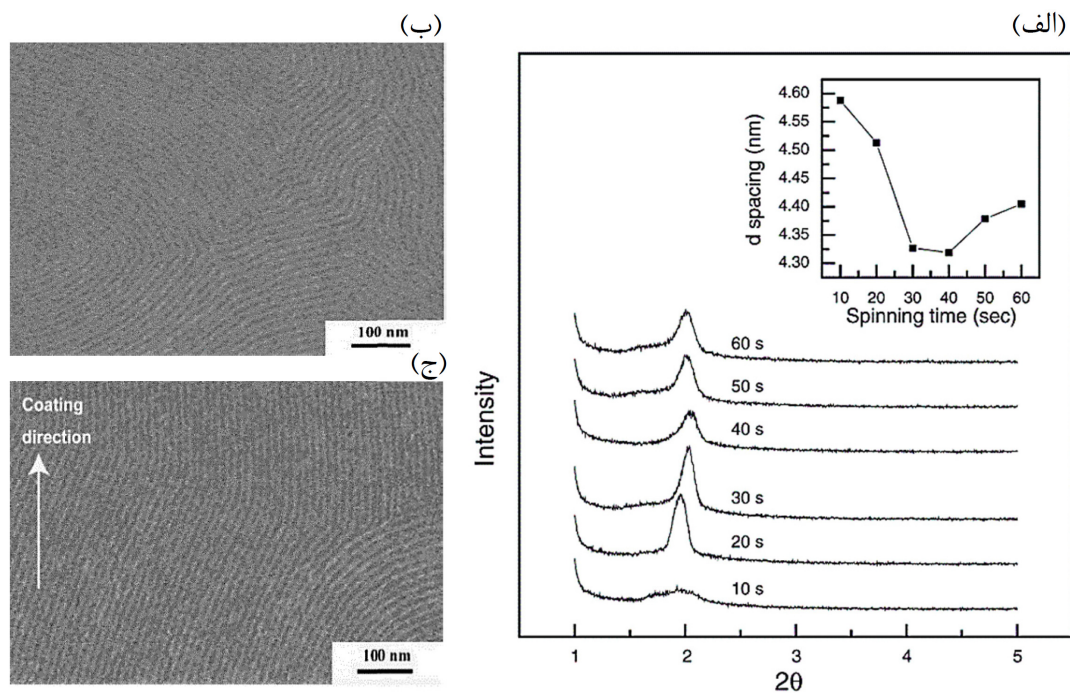
علی‌رغم اینکه این دو روش لایه‌نشانی هدف واحدی دارند، ویژگی‌های پوشش لایه‌نشانی شده با آن‌ها، با یکدیگر متفاوت است. به‌عنوان مثال پوشش‌های لایه‌نشانی شده به روش پوشش‌دهی چرخشی، از نظر ضخامت و صافی سطح یکنواخت‌تر بوده و در مقابل هم‌راستایی تخلخل‌ها پوشش‌های تهیه‌شده به روش فروبری، بیش‌تر از روش چرخشی است (شکل ۳ (ب) و (ج)) [۲۸].

## ۲-۳- خروج عامل فعال سطحی

با توجه به این که فرآیند خودآرایی در دمای اتاق و شرایط اسیدی انجام می‌شود، معمولاً مقداری از گروه‌های سیلانول واکنش نکرده باقی می‌مانند و در هنگام خروج از ساختار حدود ۲۰ درصد انقباض ایجاد می‌کنند. این انقباض زیاد ممکن است باعث ایجاد ترک نیز بشود؛ بنابراین پیش از اینکه عامل فعال سطحی خارج شود، معمولاً یک مرحله خشک‌کاپش در دمای حدود ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود. با این کار آب و اتانول باقی‌مانده خارج شده و تراکم ساختار بیش‌تر می‌شود [۲۹]. آخرین مرحله از ساخت پوشش‌های مزوسیلیس خروج عامل فعال سطحی است که به‌عنوان یک گام مهم در ایجاد یک ساختار مستحکم شناخته می‌شود. برای این کار روش‌های مختلفی وجود دارد که در همه‌ی آن‌ها هدف این است که عامل فعال سطحی به‌طور کامل حذف شود و در طی فرآیند آسیبی به زیرلایه وارد نشود. برخی مهم‌ترین این روش‌ها در ادامه مرور می‌شوند [۳۰].

رایج‌ترین روش برای حذف عامل فعال سطحی، کلسینه کردن است. در این روش زیرلایه پوشش داده‌شده تا دمای ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به آرامی حرارت داده می‌شود تا مواد آلی تجزیه شوند. این روش ساده بوده و منجر به خروج کامل مواد آلی می‌شود [۳۱]؛ اما در مقابل روش کندی بوده و هر دوره استفاده آن بین ۴ تا ۱۲ ساعت به طول می‌انجامد. یکی از مشکلات دیگر این روش ایجاد تنش حرارتی بین زیرلایه و پوشش تشکیل شده است که می‌تواند باعث جدا شدن پوشش از زیرلایه شود [۳۲].

یک روش جایگزین برای حذف عامل فعال سطحی، انحلال آن در یک حلال مناسب است. از آنجایی که اتصال عامل فعال سطحی و سیلیکا به کمک پیوندهای هیدروژنی و الکتروستاتیک انجام می‌شود، روش انحلال عامل فعال سطحی در یک حلال مناسب نیز، به‌عنوان روشی برای خروج عامل فعال سطحی پیشنهاد می‌شود. برای این کار از حلال‌های مختلفی مانند اتانول، آب اکسیژنه و سولفوریک اسید استفاده می‌شود که رایج‌ترین آن‌ها اتانول خالص یا ترکیبی از اتانول و اسید است. در این روش پوشش ایجادشده برای یک مدت نسبتاً طولانی (حدود ۲۴ تا ۴۸ ساعت) در یکی از محلول‌های ذکرشده قرار داده می‌شود [۳۳]. در این روش انقباضی که در روش کلسینه کردن وجود دارد، کم‌تر دیده می‌شود و امکان عامل دار کردن سطح نیز وجود دارد. بازده این روش وابسته به ساختار عامل فعال سطحی است و ۱۰ تا ۸۰ درصد عامل فعال سطحی خارج می‌شود. از مشکلات این روش می‌توان به باقی ماندن عامل فعال سطحی در ساختار و ایجاد تغییر در ساختار تخلخل اشاره کرد [۳۴].



شکل ۳- تأثیر پارامترهای پوشش‌دهی بر ویژگی‌های پوشش (الف) تأثیر زمان چرخش در روش پوشش‌دهی چرخشی بر روی میزان نظم (ب) هم‌راستایی تخلخل‌ها در روش پوشش‌دهی چرخشی (ج) هم‌راستایی تخلخل‌ها در روش پوشش‌دهی فروری [۲۸-۲۷].

استفاده از پرتو فرابنفش نیز روش دیگری است که برای حذف عامل فعال سطحی استفاده می‌شود. در این روش اشعه با طول موج مشخص به مدت طولانی به نمونه تابیده شده و در طی آن رادیکال آزاد اکسیژن، با عامل فعال سطحی ترکیب شده و آن را می‌سوزاند و محصول آن به کمک پمپ خلأ خارج می‌شود [۳۵]. در این روش در مقایسه با روش کلسینه کردن، به دمای کم‌تری نیاز است و منجر به خروج همه‌ی عامل فعال سطحی می‌شود. قابل ذکر است که در برخی از موارد، استحکام مکانیکی پوشش از روش کلسینه کردن کم‌تر است [۳۶].

روش‌هایی مانند استفاده از ماکروبو [۳۷]، حرارت‌دهی در خلأ [۳۸]، روش دومرحله‌ای حرارت‌دهی و خروج حلال [۳۹] از جمله روش‌های دیگری هستند که برای حذف عامل فعال سطحی استفاده می‌شوند. در جدول (۱) مزایا و معایب این روش‌ها مقایسه شده‌اند.

جدول ۱- مقایسه روش‌های رایج خروج عامل فعال سطحی

معایب	مزایا	نام روش
ایجاد تنش حرارتی، پر هزینه، مصرف انرژی زیاد	ساده، در دسترس بودن، خروج کامل عامل فعال سطحی	کلسینه کردن
زمان طولانی، عدم خروج کامل عامل فعال سطحی	باز یافت عامل فعال سطحی، امکان عامل دار کردن پوشش	خروج به کمک حلال
زمان طولانی، در دسترس نبودن	استفاده برای زیرلایه‌های فلزی	استفاده از پرتو فرابنفش

### ۳- عوامل مؤثر بر فرآیند خودآرایی القاشده با تبخیر

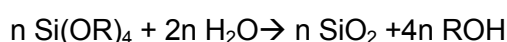
فرآیند خودآرایی القاشده توسط تبخیر شده یک فرآیند به‌ظاهر ساده است ولی در عمل به عوامل زیادی وابسته بوده و کنترل هم‌زمان شرایط سینتیکی و ترمودینامیکی بسیار مشکل است [۴۰]. مهم‌ترین بخش روش خودآرایی القاشده با تبخیر، آماده‌سازی محلول است و برای این کار نیاز است واکنش‌های صورت گرفته، مراحل آن و نقش هر یک از اجزا به‌خوبی شناخته شود. در انجام این فرآیند عواملی مثل نسبت آب به پیش‌ماده، غلظت کنشیار، دمای واکنش، نوع حلال تأثیر بیش‌تری داشته و ممکن است عوامل دیگر هم بر انجام آن مؤثر باشد [۴۱]. در ادامه مهم‌ترین عوامل مؤثر بر روش سل-ژل توضیح داده می‌شود.

#### ۳-۱- کنشیار

در روش سل-ژل از دو نوع کنشیار اسیدی یا بازی استفاده می‌شود. pH محیط واکنش تأثیر زیادی روی فرآیند سل-ژل دارد و ویژگی‌های نهایی را تعیین می‌کند. در حضور اسید گروه OR به‌سرعت پروتونه شده و با ایجاد بار مثبت چگالی الکترونی Si کم شده و برای حمله آب آماده می‌شود. بدین ترتیب سرعت واکنش زیاد می‌شود. این واکنش در حضور کنشیار اسیدی در مقایسه با کنشیار بازی با سرعت بیش‌تر و به‌صورت کامل انجام می‌شود. در pH های کم‌تر از ۲ (نقطه ایزو الکترونیک صفر) بار سطح ذرات و سرعت حرکت ذرات ایجاد شده صفر است. در واقع هیچ دافعه‌ای وجود ندارد و رشد و کلوخه‌ای شدن با هم رخ می‌دهد و حتی ممکن است این مراحل غیرقابل تشخیص باشند. چون در این مرحله انحلال‌پذیری ذرات ایجاد شده کم است، رشد ذرات متوقف شده و سل شفاف می‌تواند تا چندین روز در دمای اتاق پایدار باشد [۴۲-۴۳]. در pH های بازی واکنش بسپارش همراه با جوانه‌زنی است و تراکم و رشد ذرات، بیش‌تر از کلوخه‌ای شدن است. در این محدوده pH سیلیکا به‌سرعت متراکم شده و به‌صورت ژل درمی‌آید. در حالی که اگر سرعت تراکم زیاد باشد، زمان کم بوده و پیش از تشکیل مزوساختار، ساختار سیلیکایی صلب می‌شود [۴۴]. در شکل (۴) اثر pH بر سرعت واکنش نشان داده شده است. در ساخت پوشش‌های مزوسیلیس معمولاً از هیدروکلریک اسید استفاده می‌شود. این اسید کاملاً تبخیر شده و به‌عنوان ناخالصی باقی نمی‌ماند [۴۵].

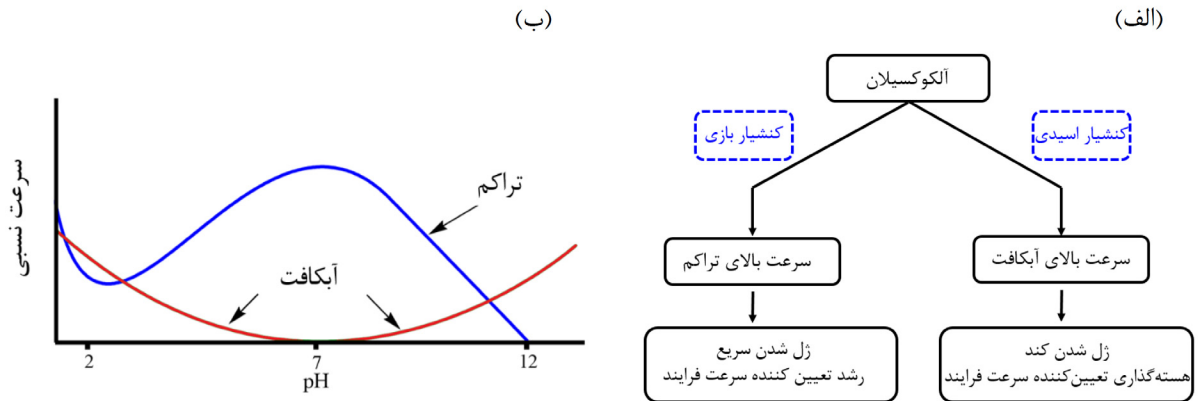
#### ۳-۲- نسبت آب به الکوکسیدی

نسبت آب به الکوکسیدی عامل دیگری است که در سرعت واکنش آبکافت مؤثر است. به دست آوردن میزان آب لازم با توجه به میزان Si تشکیل شده تعیین می‌شود. هر چه این میزان کم‌تر باشد، سرعت واکنش کم‌تر می‌شود. طبق رابطه (۴) برای داشتن یک سل پایدار، نسبت بهینه آب و پیش‌ماده ۲ به ۱ است. این نسبت می‌تواند تا ۵ هم افزایش یابد و با این کار زمان واکنش کاهش می‌یابد.



برخی از عوامل مانند نوع و میزان حلال و نوع پیش‌ماده سیلیکا نیز می‌توانند بر روند واکنش آبکافت مؤثر باشند. حلال‌ها می‌توانند سرعت ژل شدن را کنترل کنند؛ به‌طوری که در نسبت ثابت پیش‌ماده‌ی سیلیکا و آب، با افزایش میزان اتانول زمان ژل شدن افزایش می‌یابد. استفاده از تترا اتیل اورتوسیلیکات نیز به دلیل کم‌تر بودن نرخ واکنش آبکافت و شناخته‌شده بودن واکنش‌های این

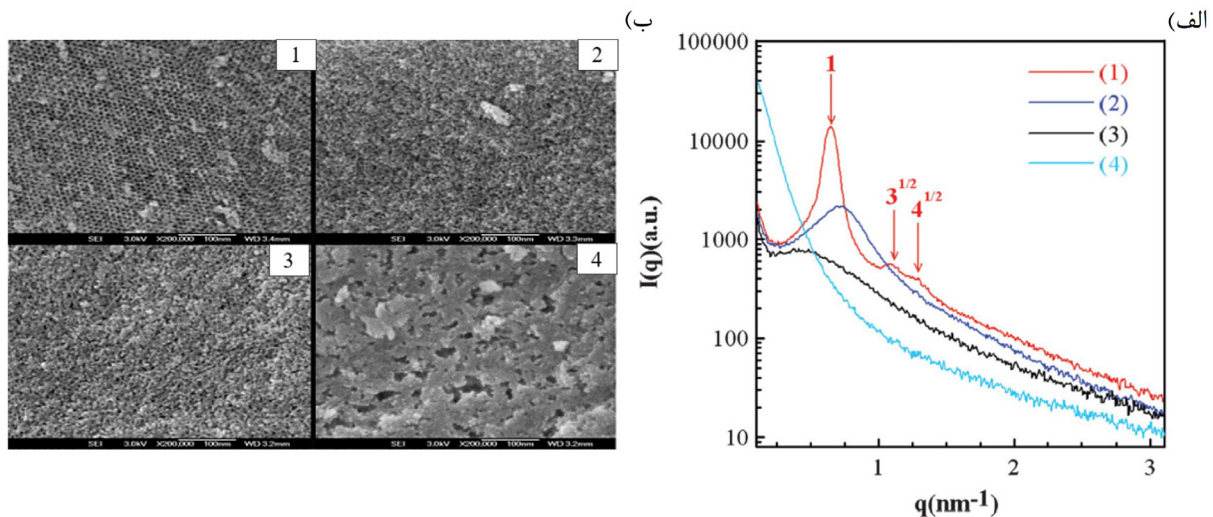
پیش‌ماده، به مواد دیگر ترجیح داده می‌شود [۴۷].



شکل ۴- تأثیر نوع کنشیار بر روند هیدرولیز و تراکم (الف) نمایش الگو وار و (ب) نمودار سرعت نسبی واکنش هیدرولیز و تراکم با تغییر pH محیط واکنش [۴۶].

### ۳-۳- حلال

همان‌طور که از اسم این روش برمی‌آید، شرایط تبخیر نقش بسیار مهمی در شکل‌گیری ساختار دارد. رسیدن غلظت عامل فعال سطحی به غلظت بحرانی تابع تبخیر حلال است و سرعت تبخیر حلال زمان لازم برای تشکیل ساختار را مشخص می‌کند [۴۸]. برای انتخاب یک حلال مناسب، طول زنجیره آلکیل و نقطه‌جوش آن، قطبی بودن و میزان تر کنندگی زیرلایه از جمله عوامل مهمی هستند که باید به آن‌ها توجه شود. حلال باید بتواند همه اجزا را در خود حل کند و باعث ایجاد جدایش فازی نشود. حلال‌های الکلی با دارا بودن ویژگی‌های ذکر شده، انتخاب مناسبی برای استفاده در این روش هستند. در میان این حلال‌ها نیز باید به فشار بخار آن‌ها توجه شود. هر چه طول زنجیره هیدروکربنی بزرگ‌تر باشد، سرعت تبخیر حلال بیشتر است. وقتی سرعت تبخیر زیاد باشد، فرصت برای تشکیل ساختار کم بوده و نظم کم‌تری در ساختار مشاهده می‌شود [۴۹]. در شکل (۵) تأثیر نوع حلال بر میزان نظم و ریزساختار پوشش مشاهده می‌شود.



شکل ۵- تأثیر نوع حلال بر روی ویژگی‌های پوشش (الف) میزان نظم و (ب) ریزساختار پوشش (۱: متانول ۲: اتانول ۳: پروپانول ۴: بوتانول) [۴۹].

مهم‌ترین عوامل مؤثر مرور شدند؛ اما عوامل دیگری نیز می‌توانند بر روی این فرایند مؤثر باشند. دما نیز روی فرایند خودآرایی اثر می‌گذارد و این فرایند در دمای اتاق آسان‌تر انجام می‌شود. اثرات دما در این فرایند به سه صورت در نظر گرفته می‌شود [۵۰]:

- ۱- تأثیر بر تبخیر حلال
- ۲- تأثیر بر فرآیند خودآرایی
- ۳- تأثیر بر ژل شدن ترکیب

علاوه بر این خواص عوامل فعال سطحی نیز وابسته به دماست. به عنوان مثال در پلورونیک‌ها، وقتی دما زیاد می‌شود، پلیمر به آرامی آب‌گریزتر می‌شود و در نهایت به نقطه ابری شدن می‌رسد. نقطه ابری شدن دمایی است که در آن جدایش فازی رخ می‌دهد و پلورونیک خواص خودش را از دست می‌دهد [۵۱]. برای ساخت پوشش‌های مزوسیلیس از پیش ماده آلکوکسیدی استفاده می‌شود. دلایلی مختلفی برای استفاده گسترده از TEOS به عنوان پیش ماده می‌توان برشمرد که از جمله آن‌ها به شناخته شده بودن خواص و واکنش‌های این پیش ماده در دماها و pH های مختلف، کم‌تر بودن نرخ واکنش آبکافت، کم‌تر بودن سمیت آن نسبت به پیش‌ماده‌های دیگر مانند TMOS، موجود بودن این پیش ماده در خلوص بالا و قیمت پایین اشاره کرد. [۵۲]. در جدول (۲) اثر کلی عوامل مختلف به صورت خلاصه نشان داده شده است.

جدول ۲- تأثیر عوامل مختلف در فرآیند خودآرایی القاشده با تبخیر

پارامتر	سل-ژل	خودآرایی
میزان آب	پایداری سل	شکل تخلخل
pH	سرعت واکنش آبکافت و تراکم	به هم پیوستگی ساختار
حلال	پایداری سل	میزان نظم
دما	استحکام ساختار	ساختار ماده فعال سطحی
عامل فعال سطحی	-	شکل و اندازه تخلخل
رطوبت	-	شکل تخلخل
زمان پیرسازی	پایداری سل	شکل تخلخل

#### ۴- عوامل مؤثر بر نوع نظم ساختار

مهم‌ترین ویژگی روش خودآرایی القاشده با تبخیر ایجاد ساختارهای متنوع است. حال باید دید که چه عواملی بر روی نوع ساختار تأثیر می‌گذارند. در ادامه مهم‌ترین عوامل مؤثر مورد بررسی قرار می‌گیرد.

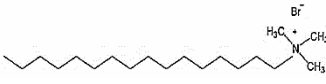
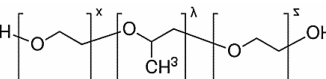
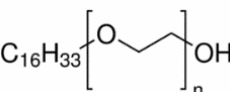
#### ۴-۱- نوع عامل فعال سطحی

عوامل فعال سطحی مولکول‌هایی با ساختار دوبخشی هستند که یک بخش مولکول آب‌دوست و بخش دیگر آب‌گریز است. به علت داشتن این ویژگی، این مولکول‌ها تمایل به جذب در سطح و فصل مشترک مواد دارند و در کاربردهای مختلفی استفاده می‌شوند. عوامل فعال سطحی در غلظت‌های بسیار کم در محلول به شکل تک‌پار هستند. هنگامی که مقدار عامل فعال سطحی در فصل مشترک به اشباع برسد، عامل فعال سطحی باقی‌مانده به شکل آرایش خاصی به نام میسل درمی‌آید. میسل تراکم مولکول‌های عوامل فعال سطحی پخش شده در یک مایع کلونیدی است. در یک حلال آبی سر آب‌دوست ماده فعال سطحی در تماس با حلال و دم آب‌گریز در مرکز میسل یک توده تشکیل می‌دهد. به غلظتی از عامل فعال سطحی که در آن غلظت میسل شکل می‌گیرد، غلظت بحرانی میسل (CMC) گفته می‌شود. از دیگر ویژگی‌های مهم عوامل فعال سطحی می‌توان به بار الکتریکی سر آب‌دوست و طول زنجیره هیدروکربنی اشاره کرد. عوامل فعال سطحی بر مبنای بار موجود در سر آب‌دوستشان به چهار گروه آنیونی، کاتیونی، غیر یونی و دوگانه تقسیم می‌شوند که عوامل فعال سطحی دوگانه عموماً در ساخت مواد مزومتخلخل استفاده نمی‌شوند [۵۳]. اساس ساخت مواد مزومتخلخل بر پایه خودآرایی میسل‌ها بوده و از این‌رو مهم‌ترین عامل مؤثر بر اندازه و شکل تخلخل‌ها، نوع و میزان عامل فعال سطحی است. نوع عامل فعال سطحی تعیین‌کننده اندازه تخلخل بوده و مقدار آن نیز شکل تخلخل را تعیین می‌کند. بدین ترتیب که با افزایش وزن مولکولی عامل فعال سطحی، اندازه تخلخل افزایش می‌یابد. از پرکاربردترین عوامل فعال سطحی



مورد استفاده در ساخت پوشش‌های مزوسیلیس، می‌توان به بسپارهای ناهمگن غیر یونی که تحت عنوان تجاری پلورونیک‌ها EO=ethylene oxide, PO=propylene oxide شناخته می‌شوند، اشاره کرد. انواع گوناگونی از پلورونیک‌ها با وزن‌های مولکولی متفاوت و نسبت‌های مختلف بخش آب‌دوست به بخش آب‌گریز وجود دارند که این نسبت‌های مختلف منجر به ایجاد ساختارهای با اندازه تخلخل و ساختارهای گوناگون می‌شود [۵۴]. به‌عنوان مثال هر چه نسبت بخش آب‌گریز به بخش آب‌دوست بیش‌تر باشد، اندازه تخلخل بزرگ‌تر می‌شود [۵۵]. در جدول (۳) مثالی از انواع عوامل فعال سطحی و اندازه تخلخل‌های ایجاد شده دیده می‌شود.

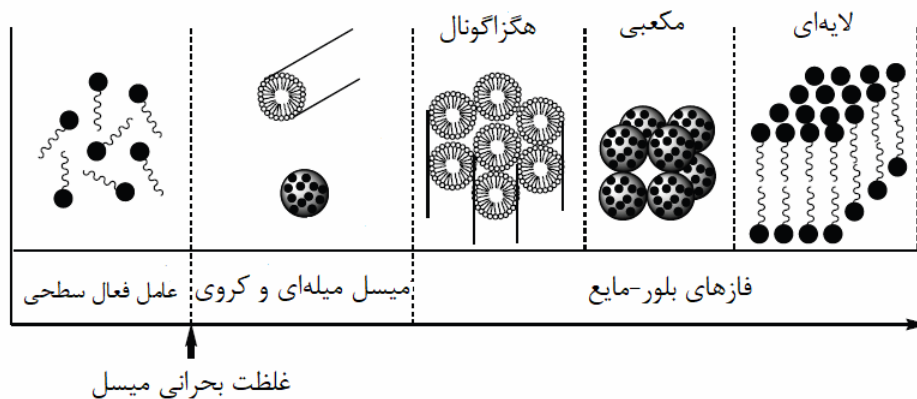
جدول ۳- تأثیر نوع عامل فعال سطحی بر اندازه و شکل تخلخل

اندازه تخلخل	ساختار مولکولی یک نمونه	نوع عامل فعال سطحی
۲-۴ نانومتر		عوامل فعال سطحی کاتیونی
۵-۱۰ نانومتر		عوامل فعال سطحی غیر یونی (مانند پلورونیک‌ها)
۳-۵ نانومتر		عوامل فعال سطحی غیر یونی (سایر گروه)

همان‌طور که گفته شد، با افزایش غلظت عامل فعال سطحی، میسل‌ها تشکیل می‌شوند. برای اینکه انرژی برهم‌کنش حلال-عامل فعال سطحی کاهش یابد، ابتدا میسل‌های کروی شکل گرفته و به‌صورت منفرد در محلول پخش می‌شوند. با افزایش بیش‌تر غلظت، این بار میسل‌های کروی در کنار هم تجمع کرده و میسل میله‌ای را ایجاد می‌کنند. همان‌طور که در شکل (۶) دیده می‌شود، با ادامه روند افزایش غلظت، میسل‌ها فازهای بلور-مایع با آرایش هگزاگونال را تشکیل می‌دهند. به همین ترتیب ساختارهای مکعبی و لایه‌ای نیز شکل می‌گیرند. نحوه‌ی جهت‌گیری میسل‌ها در ساختارهای بلور-مایع به کمک ضریب تراکم (g) که به ویژگی‌های ساختاری عامل فعال سطحی بستگی دارد، تعیین می‌شود. این ضریب به‌صورت رابطه (۱) تعریف می‌شود.

$$g = V/a_0 \quad \text{رابطه (۱)}$$

در این رابطه  $V$  برابر با حجم دم آب‌گریز،  $a_0$  سطح مؤثر سر آب‌دوست و  $a$  نشان‌دهنده طول دم آب‌گریز است. به‌طور کلی، هر چه ضریب تراکم یک عامل فعال سطحی بیش‌تر باشد، ساختار به سمت آرایشی با انحنا کم‌تر متمایل می‌شود. به‌عنوان مثال هنگامی که ضریب تراکم برابر با  $1/3$  باشد، یک ساختار مکعبی و با ضریب تراکم  $1/2$  ساختار هگزاگونال دوبعدی شکل می‌گیرد. بدین ترتیب با تغییر میزان عامل فعال سطحی در یک محلول، می‌توان ساختارهای مختلفی ایجاد کرد [۵۶].



شکل ۶- تغییر آرایش میسل‌ها با افزایش غلظت عامل فعال سطحی [۵۷].

#### ۴-۲- مدت زمان پیرسازی

پس از اینکه محلول مورد نظر به دقت آماده شد، باید زمان کافی برای پیرسازی نیز در نظر گرفته شود. این عامل تأثیر زیادی در ساختار نهایی خواهد داشت. پیرسازی منجر به کامل شدن واکنش‌های آبکافت و تراکم الیگومرهای سیلیکا شده و در طی این فرآیند بلوک‌های نانو سایز شکل می‌گیرند. این بلوک‌ها بسته به ترکیب و pH سل، به شکل‌های کروی یا رشته‌ای به وجود می‌آیند. اندازه این اجزا به صورت تابعی از زمان افزایش می‌یابد. 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 فرارگیری در فصل مشترک فاز بلور-مایع نباشد. از طرفی اگر این زمان خیلی کوتاه باشد، ساختار شکل نخواهد گرفت [۵۸].

زمان پیرسازی بر انحنا میسرل نیز می‌تواند تأثیر داشته باشد. با افزایش زمان پیرسازی، الیگومر سیلیکایی بیش‌تر رشد می‌کند و تعداد گروه‌های سیلانول کاهش می‌یابد. با این کار موقعیت لازم برای ایجاد پیوند هیدروژنی نیز کم می‌شود و نظم کم می‌شود. همچنین با کاهش بار سیلیکا، انحنا میسرل نیز تغییر می‌کند و تمایل به ساختارهای دوبعدی بیش‌تر می‌شود. ممکن است در زمان‌های پیرسازی طولانی، نوع نظم نیز تغییر کند. [۵۹] البته با توجه به تغییرات پیوسته شرایط محلول، تعیین زمان بهینه کار مشکلی است. وقتی پیرسازی خیلی طولانی شود، گرانیروی افزایش یافته و تشکیل مزوساختار مشکل می‌شود. از طرفی اگر سیلیکا به‌طور کامل آبکافت نشده باشد، سیلیکای باقی‌مانده می‌تواند باعث تخریب ساختار شود [۶۰].

#### ۴-۳- رطوبت محیط

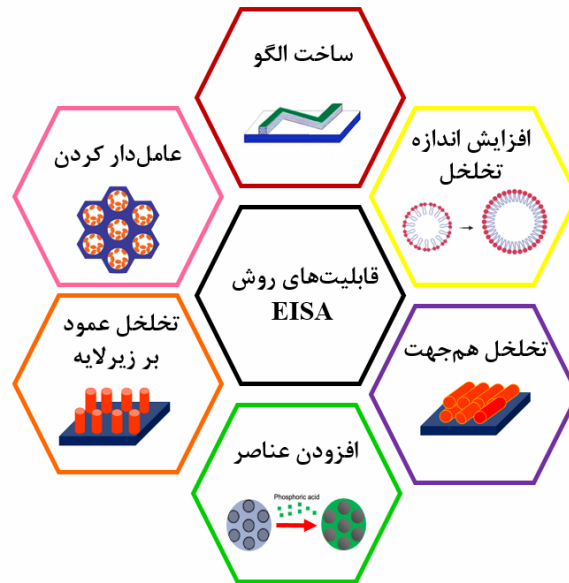
یکی از عوامل مؤثر بر ضریب تراکم عامل فعال سطحی، نسبت آب موجود در هنگام تشکیل میسرل است. برای کنترل واکنش آبکافت و تراکم آب میزان حداکثر آب در تهیه محلول استفاده می‌شود و مابقی آب لازم برای تغییر انحنا میسرل‌ها، از طریق رطوبت اعمال شده در حین پوشش‌دهی تأمین می‌شود. در لحظات اولی که پوشش اعمال می‌شود، تبخیر حلال بسیار سریع است. در مرحله حالت پایدار، تعادلی بین نفوذ مولکول‌های آب و پوشش ایجاد می‌شود؛ بنابراین تغییر شرایط نفوذ مولکول‌های آب که در اثر اعمال رطوبت ایجاد می‌شود، باعث تغییر ضریب تراکم و به تبع آن شکل تخلخل خواهد شد [۶۱].

#### ۴-۴- pH

در رابطه با تأثیر غلظت اسید، سه دیدگاه متفاوت وجود دارد. وقتی غلظت اسید بیش‌تر می‌شود، برهم‌کنش‌های قوی‌تری بین میسرل‌ها و سیلیکا ایجاد می‌شود و تمایل به تشکیل ساختار هگزاگونال دوبعدی افزایش پیدا می‌کند [۶۲]. محققان دیگر عقیده دارند در غلظت‌های خیلی کم اسید، ساختار هگزاگونال سه‌بعدی و مکعبی شکل می‌گیرد. احتمالاً تغییر غلظت اسید منجر به تغییر میزان پروتونه شدن اتانول می‌شود و این امر روی پروتونه شدن سیلیکا نیز تأثیر می‌گذارد. وقتی میزان اسید زیاد شود، اتانول بیش‌تر پروتونه می‌شود و تعادل بار سیلیکا نیز تغییر می‌کند [۶۳]. عده‌ای دیگر نیز بر این باور هستند که با افزایش غلظت یون  $H^+$ ، سرآب‌دوست عامل فعال سطحی به میزان بیش‌تری آب‌دوست می‌شود و با این کار ضریب تراکم عامل فعال سطحی کاهش می‌یابد؛ بنابراین تغییر این ضریب باعث تغییر شکل تخلخل‌ها می‌شود. وقتی میزان اسید خیلی زیاد باشد، سرعت ژل شدن زیاد شده و اجازه حرکت و تشکیل میسرل به عامل فعال سطحی داده نمی‌شود [۶۴].

#### ۵- قابلیت‌های روش خودآرایی القاشده با تبخیر

با پیشرفت کاربردهای پوشش مزوسیلیس، نیاز به ویژگی‌های خاص در آن‌ها بیش‌تر می‌شود. قابلیت کنترل ویژگی‌های تخلخل در پوشش‌های مزوسیلیس محدود به کنترل شکل و اندازه تخلخل نبوده و راه‌های متنوعی برای تغییر برخی از ویژگی‌ها و خواص پوشش وجود دارد. شکل (۷) مهم‌ترین قابلیت‌های روش خودآرایی القاشده با تبخیر را نشان می‌دهد.



شکل ۷- انواع قابلیت‌های روش خودآرایی القاشده با تبخیر

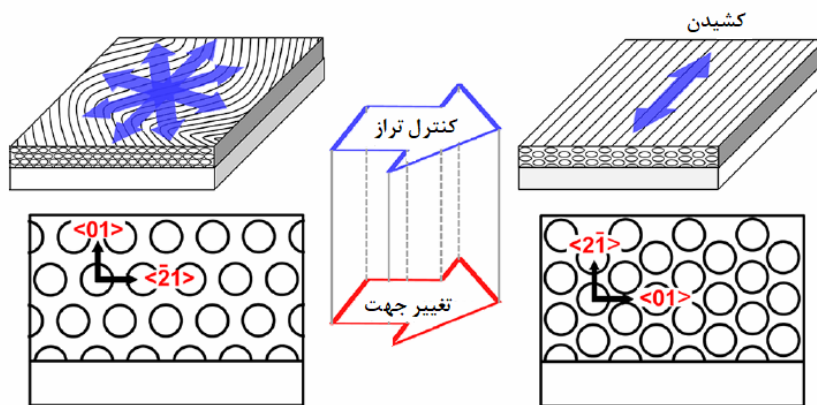
## ۵-۱- ساخت تخلخل‌های عمود بر زیرلایه

در برخی از کاربردهای پوشش مزوسیلیس مانند غشاءها، وجود تخلخل‌های عمود بر زیرلایه به شدت احساس می‌شود. روش خودآرایی القاشده با تبخیر در حالت معمول، به دلیل نیاز به انرژی بالا برای این کار مناسب نبوده و پژوهشگران روش‌های دیگری مانند اعمال میدان الکتریکی، اعمال میدان مغناطیسی، اصلاح سطح زیرلایه، استفاده از میسل‌های پیش‌ساخته و موارد دیگر را برای رسیدن به این هدف ارائه نمودند [۶۵-۶۶]. با انجام پژوهش‌های بیشتر مشخص شد که در صورت اعمال برخی اصلاحات، در روش خودآرایی القاشده با تبخیر نیز می‌توان به تخلخل‌های عمود بر زیرلایه دست یافت. برخی از عوامل فعال سطحی مانند عوامل فعال سطحی کاتیونی و عوامل فعال سطحی Gemini، ویژگی‌های بهتری از خود نشان می‌دهند [۶۷]. در این روش عامل فعال سطحی توسط برخی از نقاط فعال شده سطح جذب می‌شود و سپس خودآرایی انجام شده و جهت‌یابی در جهت عمود پی گرفته می‌شود [۶۸]. از ساختار آلومینای آندایز شده نیز برای رشد کانال‌های عمودی استفاده می‌شود. روش دیگر برای ایجاد تخلخل‌های عمود بر زیرلایه، استفاده از مواد آلی در حین سنتز است. در روش‌های معمول، جهت‌گیری ترجیحی میسل در جهت کاهش انرژی آزاد سیستم و به موازات زیرلایه است. در این روش از یک ترکیب هیدروکربنی مانند دکان یا مواد دیگر استفاده می‌شود. [۶۹]

## ۵-۲- ساخت تخلخل‌های هم‌راستا

یکی از مواردی که ممکن است در پوشش‌های مزوسیلیس به عنوان عیب تلقی شود، هم‌جهت نبودن تخلخل‌ها است. پوشش‌های معمولی که به روش‌های پوشش‌دهی چرخشی و فروری ساخته می‌شوند، به دلیل اینکه جهت‌گیری تصادفی دارند، در برخی از کاربردها مانند میزبان مولکول‌ها مناسب نیستند [۷۰]. در برخی از زیرلایه‌ها مانند سیلیکون تک‌بلور، میکا و گرافیت کانال‌ها تا حدودی هم‌جهت می‌شوند ولی در زیرلایه‌های دیگر نیاز است از روش‌های خاصی استفاده شود. یکی از این روش‌ها، استفاده از پلیمرهای دارای ساختار خطی مانند پلی‌آمید است.

بدین منظور ابتدا پلی‌آمید به ضخامت حدود ۱۰ نانومتر روی زیرلایه پوشش داده می‌شود و تحت کشش قرار می‌گیرند. سپس پوشش‌دهی بر روی لایه پلیمری انجام می‌شود [۷۱]. این ماده دارای گروه‌های عاملی هگزامتیل در سطح خود بوده و باعث برهمکنش بیشتر ماده فعال سطحی و سطح و به دنبال آن هم‌جهت شدن کانال‌ها می‌شود. علاوه بر زیرلایه‌های سرامیکی، این روش قابلیت استفاده در انواع زیرلایه‌های پلیمری و فلزی را نیز داراست [۷۲]. شکل (۸) نحوه هم‌جهت شدن ساختار را نشان می‌دهد.



شکل ۸- نحوه هم‌جهت شدن تخلخل‌ها در روش استفاده از پلیمر [۷۲].

روش دیگر هم‌جهت کردن تخلخل‌ها، وارد کردن محلول در کانال‌های از پیش تعبیه شده است. پس از ریختن محلول در قالب مورد نظر، یک شیشه نازک در یک زاویه مشخص به صورت مورب و در فاصله چند صد میکرومتری از زیرلایه حرکت می‌کند تا سل کاملاً پخش شود. هر چه این فاصله نزدیک‌تر باشد، تبخیر با سرعت بیش‌تر انجام می‌شود و ساختار منظم‌تر خواهد بود [۷۳].

### ۵-۳- ایجاد ساختارهای الگو دار

پوشش‌های مزوسیلیس به دلیل کاربردهای زیادی که در حسگرها، عایق‌های الکترونیکی و کاربردهای نوری دارند، ساخت الگو در این‌ها اهمیت زیادی پیدا کرده است. پوشش‌هایی که به روش معمول ساخته می‌شوند، به علت اتصال ضعیف میسل‌ها و سیلیس، در فرآیند ساخت الگو دوام نمی‌آورند و از بین می‌روند. یک راه‌حل این مشکل، به کارگیری روش فاز بخار است. در این روش همه مواد موردنیاز برای ساخت پوشش به جز پیش ماده سیلیس با هم مخلوط شده و بر زیرلایه مورد نظر پوشش‌دهی می‌شوند. سپس در محفظه‌ی حاوی بخار TEOS قرار داده می‌شود. بدین ترتیب با نفوذ مولکول‌های سیلیکا ساختار متراکم می‌شود [۷۴]. یکی دیگر از روش‌های ساخت، روش قالب‌گیری ریز در حفرات است. در این روش ابتدا یک آرایه منظم حفرات با شکل مورد نظر ساخته شده و سپس محلول در آن وارد می‌شود و تراکم به کمک تابش پرتو فرابنفش انجام می‌شود. چالش اصلی در این روش‌ها، خروج ماده فعال سطحی بدون هیچ‌گونه آسیب به زیرلایه است. دمای بالا به مواد پلیمری، مس و طلا موجود در مدارها آسیب وارد کرده و حتی ممکن است باعث از بین رفتن نظم شود [۷۵].

### ۵-۴- ساخت پوشش‌های عامل‌دار

وارد کردن گروه‌های عاملی می‌تواند خواص سطحی مثل آب‌دوستی و آب‌گریزی، پیوند با مولکول‌های دیگر و برخی از خواص بالک مانند خواص مکانیکی و نوری را تغییر دهد. در کاربردهایی مانند عایق‌های الکترونیکی، حسگرها و جاذب‌ها نیاز به عامل‌دار کردن سطح بیش‌تر از کاربردهای دیگر احساس می‌شود [۷۶]. به‌طور کلی دو روش برای عامل‌دار کردن پوشش‌های مزوسیلیس وجود دارد: ۱- عملیات سطحی پس از ساخت پوشش که در این روش مولکول هدف در سطح بیرونی تخلخل قرار می‌گیرد. ۲- روش عامل‌دار کردن درجا که مولکول در سطح درونی تخلخل قرار می‌گیرد.

در روش اول میزان مولکول قرارگرفته محدود بوده و یک توزیع نسبتاً ناهمگن از گروه‌های عاملی در سطح به وجود می‌آید. همچنین این روش باعث کاهش اندازه تخلخل نیز می‌شود. برای این کار، ابتدا پوشش به روش‌های معمول ساخته شده و پس از یک مرحله عملیات حرارتی، در معرض حالت مایع یا بخار ماده حاوی گروه‌های عاملی مورد نظر قرار می‌گیرد. البته در این روش پایداری کافی وجود نداشته و نیاز است طی یک مرحله عملیات حرارتی در دمای بالاتر، تراکم ساختار افزایش یابد. مشکل این روش امکان از بین رفتن گروه‌های عاملی ایجاد شده در دمای بالاست. در روش درجا که رایج‌ترین روش ساخت پوشش‌های عامل‌دار شده است، به‌جای پیش‌ماده آلکوکسیدی، از پیش‌ماده‌های حاوی گروه‌های عاملی مورد نظر استفاده می‌شود. تنوع پیش‌ماده‌های حاوی گروه‌های عاملی زیاد بوده و امکان ایجاد انواع گروه‌های عاملی به‌صورت همگن وجود دارد [۷۷].

## ۵-۵- وارد کردن عناصر مختلف در ساختار

یکی از چالش‌های موجود در پوشش مزوسیلیس، افزودن یون‌هایی مانند کلسیم، فسفات و برهمکنش آن‌ها با ساختار است. به‌عنوان مثال عنصر فسفر به دلیل نقش مهم در پوشش‌های زیست فعال مورد استفاده در بدن انسان و هادی‌های پروتونی، می‌تواند وارد ساختار شود. برای وارد کردن این یون، از فسفریک اسید استفاده می‌شود که این ماده به دو روش پوشش دهی بر روی پوشش اولیه و یا با جایگزینی این اسید با هیدروکلریک اسید وارد ساختار خواهد شد [۷۸].

## ۵-۶- افزایش اندازه تخلخل

در برخی از کاربردها مانند دارورسانی، حسگرها و ساختارهای میزبان گاهی نیاز است اندازه تخلخل افزایش یابد. این کار با استفاده از مواد فعال سطحی معمول میسر نبوده و از روش‌های خاصی برای افزایش اندازه تخلخل استفاده می‌شود که عبارت‌اند از:

۱- عملیات پس از تهیه پوشش

۲- استفاده از ماده فعال سطحی با زنجیره هیدروکربنی طویل

۳- استفاده از پلیمرهایی با ساختار دو بلوکی

۴- استفاده از عوامل متورم‌کننده میسل که شامل انواع هیدروکربن‌های حلقوی و خطی، پلی پروپیلن اکسید و مواد دیگر هستند [۷۹].

۵- ترکیب دو عامل فعال سطحی

در این میان روش چهارم، پرکاربردترین روش است. نقش عوامل متورم‌کننده میسل، افزایش بخش آب‌گریز ماده فعال سطحی و در نتیجه افزایش دهنده اندازه تخلخل است. در هنگام استفاده از این مواد باید به خاطر داشت که استفاده از این مواد ممکن است باعث کاهش نظم ساختار و در مواردی باعث تغییر شکل تخلخل‌ها شود. نکته مهم دیگر، انتخاب عامل متورم‌کننده میسل مناسب برای هر ماده فعال سطحی است. چون برخی از عوامل فعال سطحی تمایل بیش‌تری برای وارد کردن این مواد به ساختار خود دارند و برخی نیز ممکن است هیچ برهمکنشی با این مواد نداشته باشند [۸۰].

## ۶- نتیجه‌گیری

روش خودآرایی القاشده با تبخیر به‌عنوان یک روش ساده و با قابلیت ایجاد ساختارهای متنوع شناخته شده است. در این روش عوامل قابل کنترل زیادی وجود دارند که می‌توانند پوشش‌هایی با ویژگی‌های جدید ایجاد کنند و کاربردهای فراوانی را برای آن‌ها به ارمغان آورند. به‌رغم اینکه تلاش‌های بسیاری برای ایجاد خواص جدید انجام شده است، به نظر می‌رسد اصلاح مراحل مختلف فرآیند کم‌تر مورد توجه قرار گرفته است. به‌طوری که گزارشی از صنعتی شدن این روش دیده نشده است. یکی از مشکلات این روش، لزوم استفاده از پیش‌ماده‌های آکوکسیدی است. استفاده از پیش‌ماده‌های ارزان‌قیمت مانند سبوس برنج یا سیلیکات سدیم که در ساخت نانو ذرات استفاده می‌شوند، در این روش کاربرد پیدا نکرده و این روش را به یک روش نسبتاً پرهزینه تبدیل کرده‌اند. این مواد تمایل به تشکیل ترکیبات پیچیده دارند که ممکن است برهم‌کنش ماده فعال سطحی با پیش‌ماده و به دنبال آن ایجاد ساختار منظم را مختل کنند. به نظر می‌رسد در آینده این موضوع بیش‌تر مورد توجه پژوهشگران قرار گیرد و توسعه یابد. استفاده از الکل در مقیاس صنعتی نیز اندکی مشکل‌ساز بوده و به علت خطر آتش‌سوزی، بهتر است کم‌تر استفاده شود. امروزه پژوهش‌هایی در رابطه با حذف الکل یا کاهش آن در حال انجام بوده و احتمالاً در آینده روش‌های ایمن و در عین حال سریع برای ساخت پوشش‌های مزوسیلیس با ویژگی‌های مورد انتظار توسعه داده خواهند شد. این موضوع از مسائل قابل توجه پژوهشگران بوده و با توجه به وسعت کاربردهای قابل تصور، به‌نظر می‌رسد در سال‌های آینده توجه بیشتری را به خود جلب خواهد نمود.

## ۷- مراجع

- [1] Alberius PCA, Frindell KL, Hayward RC, Kramer EJ, Stucky GD, Chmelka BF. General predictive syntheses of cubic, hexagonal, and lamellar silica and Titania mesostructured thin films. Chem Mater. 2002; 14(8):3284-3294.

- [2] Fritz-Popovski G, Morak R, Sharifi P, Amenitsch H, Paris O. Pore shape and sorption behavior in mesoporous ordered silica films. *J Appl Crystallogr.* 2016; 49(5):1713–1720.
- [3] Bellino MG, Regazzoni AE, Soler-Illia GJAA. Amylase-Functionalized mesoporous silica thin films as robust biocatalyst platforms. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2010; 2(2):360–365.
- [4] Maruo T, Tanaka S, Hillhouse HW, Nishiyama N, Egashira Y, Ueyama K. Disordered mesoporous silica low-k thin films prepared by vapor deposition into a triblock copolymer template film. *Thin Solid Films.* 2008; 516(15):4771–4776.
- [5] Farrell RA, Cherkaoui K, Petkov N, Amenitsch H, Holmes JD, Hurley PK, et al. Physical and electrical properties of low dielectric constant self-assembled mesoporous silica thin films. *Microelectron Reliab.* 2007; 47(4-5 SPEC. ISS.): 759–763.
- [6] Yamada T, Zhou HS, Uchida H, Tomita M, Ueno Y, Honma I, et al. Application of a cubic-like mesoporous silica film to a surface photo voltage gas sensing system. *Microporous Mesoporous Mater.* 2002; 54(3):269–276.
- [7] Ehler N, Badar M, Christel A, Lohmeier SJ, Luessenhop T, Stieve M, et al. Mesoporous silica coatings for controlled release of the antibiotic ciprofloxacin from implants. *J Mater Chem.* 2011; 21(3):752–760.
- [8] Edler KJ, Roser SJ. Growth and characterization of mesoporous silica films. *Int Rev Phys Chem.* 2001; 20(3):387–466.
- [9] Kimura T. Evaporation-induced Self-assembly Process Controlled for Obtaining Highly Ordered Mesoporous Materials with Demanded Morphologies. *Chem Rec.* 2016; 16(1):445–457.
- [10] Teng Z, Zheng G, Dou Y, Li W, Mou CY, Zhang X, et al. Highly ordered mesoporous silica films with perpendicular mesochannels by a simple stöber-solution growth approach. *Angew Chemie - Int Ed.* 2012; 51(9):2173–2177.
- [11] Innocenzi P, Malfatti L. Mesoporous thin films: Properties and applications. *Chem Soc Rev.* 2013; 42(9):4198–4216.
- [12] Chen JY, Pan FM, Chang L, Cho AT, Chao KJ. Thermal stability of trimethylsilylated mesoporous silica thin films as the ultralow-k dielectric for copper interconnects. *J Vac Sci Technol B Microelectron Nanom Struct.* 2005; 23(5):2034.
- [13] Brinker CJ, Lu Y, Sellinger A, Fan H. Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy. *Adv Mater.* 1999; 11(7):579–585.
- [14] Feng D, Wei J, Wang M, Yue Q, Deng Y, Asiri AM, et al. Advances in Mesoporous Thin Films via Self-Assembly Process. *Adv Porous Mater.* 2013; 1(2):164–186.
- [15] Innocenzi P, Malfatti L, Soler-Illia GJAA. Hierarchical mesoporous films: From self-assembly to porosity with different length scales. Vol. 23, *Chemistry of Materials.* 2011. p. 2501–2509.
- [16] Grosso D, Babonneau F, Soler-Illia GJ d. AA, Albouy PA, Amenitsch H. Phase transformation during cubic mesostructured silica film formation. *Chem Commun.* 2002; 2(7):748–749.
- [17] Pal N, Bhaumik A. Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic-inorganic hybrid and purely organic solids. Vols. 189–190, *Advances in Colloid and Interface Science.* 2013. p. 21–41.
- [18] Hayward C, R., Alberius, P.C.A, Kramer E.J, Chmelka B. F. Thin films of bicontinuous cubic mesostructured silica templated by a nonionic surfactant, *Langmuir*, 2004 ;20 (2): 5998-6004.
- [19] Grosso D, Boissière C, Nicole L, Sanchez C. Preparation, treatment and characterization of nanocrystalline mesoporous ordered layers. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* 2006. 141–54.
- [20] Maranhão SLA, Cides da Silva LC, Michels AF, Horowitz F, Matos JR, Fantini MCA. Structure and Morphology of SBA-15 Thin Films on Different Substrates. *Brazilian J Phys.* 2014; 44(4):346–355.
- [21] Innocenzi P. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: A spectra-microstructure overview. *J Non Cryst Solids.* 2003; 316(2–3):309–319.
- [22] Soler-Illia GJAA, Innocenzi P. Mesoporous hybrid thin films: The physics and chemistry beneath. *Chem - A Eur J.* 2006; 12(17):4478–4494.
- [23] Ogawa M. Mesoporous Silica Layer: Preparation and Opportunity. Vol. 17, *Chemical Record.* 2017. p. 217–32.

- [24] Nishiyama N, Tanaka S, Egashira Y, Oku Y, Ueyama K. Enhancement of structural stability of mesoporous silica thin films prepared by spin-coating. *Chem Mater*. 2002; 14(10):4229–4234.
- [25] Hoffmann F, Cornelius M, Morell J, Fröba M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. Vol. 45, *Angewandte Chemie - International Edition*. 2006. p. 3216–3251.
- [26] Jung SB, Ha TJ, Park HH. Control of wall thickness in the formation of ordered mesoporous silica films. *Thin Solid Films*. 2007; 515(16 SPEC. ISS.): 6521–6525.
- [27] Pan JH, Lee WI. Selective control of cubic and hexagonal mesophases for Titania and silica thin films with spin-coating. *New J Chem*. 2005; 29(6):841–846.
- [28] Jung SB, Ha TJ, Park HH. Roughness and pore structure control of ordered mesoporous silica films for the enhancement of electrical properties. *J Appl Phys*. 2007; 101.(۲)
- [29] Feng P, Bu X, Pine DJ. Control of pore sizes in mesoporous silica templated by liquid crystals in block copolymer-co-surfactant-water systems. *Langmuir*. 2000; 16(12):5304–5310.
- [30] Schulz-Ekloff G, Rathouský J, Zukal A. Controlling of morphology and characterization of pore structure of ordered mesoporous silicas. *Microporous Mesoporous Mater*. 1999; 27(2–3):273–285.
- [31] Chua Y, Lin CXC, Kleitz F, Smart S. Mesoporous organosilica membranes: Effects of pore geometry and calcination conditions on the membrane distillation performance for desalination. *Desalination*. 2015; 370:53–62.
- [32] Hu Y, Peng Y, Brousseau L, Bouamrani A, Liu X, Ferrari M. Nanotexture optimization by oxygen plasma of mesoporous silica thin film for enrichment of low molecular weight peptides captured from human serum. *Sci China Chem*. 2010; 53(11):2257–2264.
- [33] Hua Z Le, Shi JL, Wang L, Zhang WH. Preparation of mesoporous silica films on a glass slide: Surfactant template removal by solvent extraction. *J Non Cryst Solids*. 2001; 292(1–3):177–183.
- [34] Sibeaud M, Croutxé-Barghorn C, Rigolet S, Michelin L, Lebeau B, Vidal L, et al. Scaling-up of mesoporous silica films via an eco-efficient UV processing method. Part 2: Photo induced calcination. *Microporous Mesoporous Mater*. 2018; 267:235–241.
- [35] Recloux I, Mouanga M, Druart ME, Paint Y, Olivier MG. Silica mesoporous thin films as containers for benzotriazole for corrosion protection of 2024 aluminium alloys. *Appl Surf Sci*. 2015; 346:124–133.
- [36] Chemin N, Klotz M, Rouessac V, Ayrat A, Barthel E. Mechanical properties of mesoporous silica thin films: Effect of the surfactant removal processes. In: *Thin Solid Films*. 2006. p. 210–213.
- [37] Johansson EM, Galarnau A, Cambon H, Di Renzo F, Ryoo R, Choi M, et al. Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica. *New J Chem [Internet]*. 2015; 12(1):73–79.
- [38] Glazneva TS, Rebrov E V., Schouten JC, Paukshtis EA, Ismagilov ZR. Synthesis and characterization of mesoporous silica thin films as a catalyst support on a titanium substrate. *Thin Solid Films*. 2007; 515(16 SPEC. ISS.): 6391–6394.
- [39] Muraza O, Rebrov E V., Khimyak T, Johnson BFG, Kooyman PJ, Lafont U, et al. Preparation and characterization of bimetallic catalysts supported on mesoporous silica films. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2006. p. 167–174.
- [40] Lee UH, Yang JH, Lee HJ, Park JY, Lee KR, Kwon YU. Facile and adaptable synthesis method of mesostructured silica thin films. *J Mater Chem*. 2008; 18(16):1881–188.
- [41] Jeffrey Brinker, C. and George W. Scherer. *Sol-Gel science the physics and chemistry of sol-gel processing*, New York: Academic press.1990.
- [42] Boffa V, Elshof JE te. Blank DHA. Preparation of templated mesoporous silica membranes on macroporous  $\alpha$ -alumina supports via direct coating of thixotropic polymeric sols. *Microporous Mesoporous Mater*. 2007; 100(1–3):173–82.
- [43] Johansson EM, Galarnau A, Cambon H, Di Renzo F, Ryoo R, Choi M, et al. Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica. *New J Chem*. 2015; 12(1):73–9.
- [44] Hussen GNA, Shirakawa H, Nix WD, Clemens BM. Single layer mesoporous silica thin films as templates for metallic nanoscale arrays. *J Appl Phys*. 2006; 100.(۱۱)
- [45] Ku, A.Y, Taylor T.S and Loureiro M.S .Mesoporous silica composites containing multiple regions with distinct pore size and complex pore organization. *Journal of the American Chemical Society*.2005; 127(8): 6934-6935.

- [46] ALOthman ZA. A Review] : Fundamental Aspects of Silicate. Materials (Basel). 2012; 5:2874–902.
- [47] Klotz M, Ayrat A, Guizard C, Cot L. Synthesis conditions for hexagonal mesoporous silica layers. *J Mater Chem*. 2000; 10(3):663–9.
- [48] Lu Y, Ganguli R, Drewien CA, Anderson MT, Jeffrey Brinker C, Gong W, et al. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating. *Nature*. 1997; 389(6649):364–8.
- [49] Lee, Y.F, Chang K.H, Chu C.Y, Chena H.L, Hu. C.H. Microstructure tuning of mesoporous silica prepared by evaporation-induced self-assembly processes: interactions among solvent evaporation, micelle formation/packing and sol condensation”, *RSC Advance*.2011; 1, 401–407.
- [50] Nagamine S, Endo A, Nakaiwa M, Nakane T, Kurumada Kichi, Tanigaki M. Synthesis of submillimeter-thick films of surfactant templated mesoporous silica. *Microporous Mesoporous Mater*. 2001; 43(2):181–9.
- [51] Farrell RA, Cherkaoui K, Petkov N, Amenitsch H, Holmes JD, Hurley PK, et al. Physical and electrical properties of low dielectric constant self-assembled mesoporous silica thin films. *Microelectron Reliab*. 2007; 47(4-5 SPEC. ISS.): 759–63.
- [52] Davis, M. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*. 2002; 417, 813–821.
- [53] Holmberg, K., Jonsson B, Kronberg B, Bjorn Lindman .*Surfactants and Polymers in Aqueous Solution* (2 th edn), New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.
- [54] Flodström K, Alfredsson V. Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica. *Microporous Mesoporous Mater*. 2003; 59 (2–3):167–76.
- [55] Zhou B, Qi N, Wang B, Chen ZQ. Effect of swelling agent on the pore structure of SBA-15 studied by positron annihilation. *Appl Surf Sci*. 2019.
- [56] Israelachvili JN, Mitchell DJ, Ninham BW. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphilic into micelles and bilayers. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. 1976.
- [57] Broekhoff JCP. Mesopore determination from nitrogen sorption isotherms: Fundamentals, scope, limitations. *Stud Surf Sci Catal*. 1979.
- [58] Campbell R, Bakker MG, Havrilla G, Montoya V, Kenik EA, Shamsuzzoh M. Preparation of mesoporous silica templated metal nanowire films on foamed nickel substrates. *Microporous Mesoporous Mater*. 2006; 97 (1–3):114–21.
- [59] Zhang X, Wu W, Wang J, Liu C. Effects of sol aging on mesoporous silica thin films organization. *Thin Solid Films*. 2007; 515 (23):8376–80.
- [60] Dong Z, Shi Y, Fu Z, Yang W. Synthesis of mesoporous silica from poly(ethylene oxide)/polystyrene copolymers: Influence of block architecture and each copolymer block on porous size. *J Nanosci Nanotechnol*. 2013; 13(10):6967–77.
- [61] Boissiere C, Grosso D, Lepoutre S, Nicole L, Bruneau AB, Sanchez C. Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry. *Langmuir*. 2005; 21(26):12362–71.
- [62] Brunet-Bruneau A, Bourgeois A, Cagnol F, Grosso D, Sanchez C, Rivory J. An in situ study of mesostructured CTAB-silica film formation using infrared ellipsometry: Evolution of water content. In: *Thin Solid Films*. 2004.
- [63] Zhao D, Yang P, Margolese DI, Chmelka BF, Stucky GD. Synthesis of continuous mesoporous silica thin films with three-dimensional accessible pore structures. *Chem Commun*. 1998; (22):2499–500.
- [64] Alonso B, Balkenende AR, Albouy PA, Durand D, Babonneau F. Directing role of pH and ethanol vapor on the formation of 2D or 3D mesostructured silica and hybrid organo-silica thin films. *New J Chem*. 2002; 26(10):1270–2.
- [65] Yamauchi Y, Sawada M, Komatsu M, Sugiyama A, Osaka T, Hirota N, et al. Magnetically induced orientation of mesochannels in mesoporous silica films at 30 Tesla. *Chem - An Asian J*. 2007; 2(12):1505–12.
- [66] Naik SP, Ogura M, Sasakura H, Yamaguchi Y, Sasaki Y, Okubo T. Phase and orientation control of mesoporous silica thin film via phase transformation. In: *Thin Solid Films*. 2006. p. 11–7.
- [67] Platschek B, Petkov N, Himsl D, Zimdars S, Li Z, Köhn R, et al. Vertical columnar block-copolymer-templated mesoporous silica via confined phase transformation. *J Am Chem Soc*. 2008; 130(51):17362–71.



- [68] Cheyssac P, Klotz M, Søndergård E, Sterligov VA. Scattering properties of ordered mesoporous silica films. *Opt Commun*. 2005; 252(4–6):344–54.
- [69] Kao KC, Lin CH, Chen TY, Liu YH, Mou CY. A General Method for Growing Large Area Mesoporous Silica Thin Films on Flat Substrates with Perpendicular Nano channels. *J Am Chem Soc*. 2015; 137(11):3779–82.
- [70] Fukuoka A, Miyata H, Kuroda K. Alignment control of a cyanine dye using a mesoporous silica film with uniaxially aligned mesochannels. *Chem Commun*. 2003; (2):284–5.
- [71] Miyata H, Kawashima Y, Itoh M, Watanabe M. Preparation of a mesoporous silica film with a strictly aligned porous structure through a sol-gel process. *Chem Mater*. 2005; 17(21):5323–7.
- [72] Miyata H, Kuroda K. Formation of a continuous mesoporous silica film with fully aligned mesochannels on a glass substrate. *Chem Mater*. 2000; 12(1):49–54.
- [73] Cho W, Kim T, Char K, Soles CL. A facile method for the preferential alignment of mesochannels in silica films by solution flow. *Microporous Mesoporous Mater*. 2010; 131(1–3):136–40.
- [74] Klichko Y, Khashab NM, Yang YW, Angelos S, Stoddart JF, Zink JI. Improving pore exposure in mesoporous silica films for mechanized control of the pores. *Microporous Mesoporous Mater*. 2010; 132(3):435–41.
- [75] Hozumi A, Kimura T. Rapid micro patterning of mesoporous silica film by site-selective low-energy electron beam irradiation. *Langmuir*. 2008; 24(19):11141–6.
- [76] Robertson C, Lodge AW, Basa P, Carravetta M, Hector AL, Kashtiban RJ, et al. Surface modification and porosimetry of vertically aligned hexagonal mesoporous silica films. *RSC Adv*. 2016; 6(114):113432–41.
- [77] Ha TJ, Park HH, Jung SB, Ryu H, Yu BG. Investigation of the effect of calcination temperature on HMDS-treated ordered mesoporous silica film. *J Colloid Interface Sci*. 2008; 326(1):186–90.
- [78] Tagaya M, Kobayashi K, Nishikawa M. Additive effect of phosphoric acid on phosphorus-containing mesoporous silica film formation. *Mater Lett*. 2016; 164:651–4.
- [79] Hwang YK, Patil KR, Jung SH, Chang JS, Ko YJ, Park SE. Control of pore size and condensation rate of cubic mesoporous silica thin films using a swelling agent. *Microporous Mesoporous Mater*. 2005; 78(2–3):245–53.
- [80] Kruk, Michal. Access to ultra large-pore ordered mesoporous materials through selection of surfactant/swelling-agent micellar templates. *Accounts of Chemical Research*. 2011; 45(5): 1678-1687