

# سنتز اکسیدهای کبالت اصلاح شده با پالمیتیک اسید و استیک اسید و کاربرد آنها

## بعنوان پوشش آبریز و خودتمیزشونده

محمد جواد تقوی راد، سیدعلی حسینی\*، حبیب مهری زاده

ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده علوم پایه و شیمی، گروه شیمی

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۶/۱۵ تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۸/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۹/۰۵

### چکیده

در این کار پژوهشی نانوذرات کبالت اکسید (کباتیت) به روش سل-ژل خود احتراقی تهیه شد. مشخصه یابی با تکنیک های  $XRD$ ،  $FESEM$ ،  $FT-IR$ ،  $AFM$  و زاویه تماس قطره به ترتیب مشخصات ساختاری، گروه های عاملی، مورفولوژی، خواص سطح و زاویه تماس را نشان دادند. آنالیز  $XRD$  نشان داد که اکسید کبالت سنتزی ساختار اکسید مختلط اسپینلی داشته و با استفاده از فرمول شیر میانگین کریستال های آن ۵-۱۰ نانومتر تخمین زده شد. طیف مادون قرمز تشکیل پیوند کبالت(II) - اکسیژن و کبالت(III) - اکسیژن را در ساختار اسپینلی اکسید کبالت تایید کرد. نتایج تصاویر  $FESEM$  میانگین اندازه ذرات را ۲۰-۵۰ نانومتر نشان داد و مورفولوژی ذرات نمونه شبه مکعبی تعیین شد. پس از تهیه نانو ذرات کبالت اکسید، از آن جهت ایجاد لایه ی ابرآبریز به عنوان پوشش روی اسلاید شیشه ای استفاده گردید. برای این منظور نانوذرات اکسید کبالت با استفاده از پالمیتیک اسید و استیک اسید و همچنین مخلوط آنها با نسبت های مختلف اصلاح شد و پوشش های حاصله بر روی شیشه های لام با استفاده از یک فیلم کش تهیه شدند. برای بررسی میزان آبریزی پوشش، قطرات آب بر روی پوشش ها چکانده شد و با استفاده از یک دوربین مخصوص، زاویه تماس نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. نمونه ای که با مخلوط یک به یک اسید استیک و اسید پالمیتیک اصلاح گشته بود بهترین زاویه تماس در حدود  $158/3^\circ$  را بدست آورده بود. این زاویه نشان می دهد که پوشش اصلاح شده بصورت پوشش فوق آبریز عمل می کند و مرطوب نمی شود. پس از قرار دادن پوشش آبریز در آب گل آلود به مدت ۴۸ ساعت و عدم مشاهده هرگونه تغییر و آلودگی در سطح پوشش خاصیت خودتمیزشوندگی آن اثبات شد.

**کلمات کلیدی:** اکسید کبالت، سل ژل خوداحتراقی، نانو پوشش، ابر آبریزی، خودتمیز شونده.

### ۱- مقدمه

سطوح خودتمیز شونده یکی از موارد الهام گرفته شده از طبیعت است که هم اکنون کاربرد گسترده ی در صنعت پیدا کرده اند. برگ های نیلوفر آبی که در جهان باستان نماد پاکیزگی است دارای خاصیت خودتمیز شوندگی می باشد. پوششهای خودتمیز شونده راهی جدید برای کاهش هزینه های نگهداری در بسیاری از ابعاد زندگی شهری هستند و از جهتی با حذف شوینده ها و مواد آلی در آلودگی ها باعث حفظ و بقای محیط زیست می گردند.

خود تمیز شونده ها به دو دسته ی آب دوست و آب گریز تقسیم بندی می شوند که البته هر دو دسته در حضور آب خاصیت خودتمیز شوندگی خود را نشان می دهند. اگرچه در پوشش های آبدوست به دلیل استفاده از نیم هادی ها ( اکسید یا سولفید

های فلزی) علاوه بر تمیز شدن سطح در حضور آب و نور خورشید ساختار شیمیایی آلاینده های آلی نیز تخریب می گردد [۲]-  
[۱].

طبق تعریف اگر زاویه تماس سطح با قطره آب نزدیک به صفر درجه باشد سطح را ابر آبدوست می نامند و چنانچه زاویه تماس کمتر از سی درجه باشد سطح آبدوست می نامند. سطح با زاویه تماس بزرگتر از 120 درجه را آبگریز و بالای 150 درجه را ابر آبگریز می نامند [۳].

یکی از کاربرد های نوین پوشش های خود تمیز شونده استفاده در لباس ها و ادوات ضد جنگهای شیمیایی می باشد. با آنکه استفاده از لباس های معمول سد مناسبی برای بسیاری از عوامل شیمیایی است ولی عیوبی چون وزن زیاد و گرم شدن بیش از حد به علت عدم انتقال هوا را دارند. از همه مهمتر این لباس ها فقط یک سد فیزیکی بوده و عوامل شیمیایی روی سطح آن باقی می ماند و باید روشی برای حذف و تخریب عوامل شیمیایی از روی آن بعد از آلوده شدن استفاده کرد. در صورتی که یک پوشش خودتمیز شونده ی از نوع کاتالیزور نوری علاوه بر سد فیزیکی عوامل شیمیایی را نیز تخریب می کند [۴]. برای اینکه سطحی آبگریز و خودتمیز شونده گردد باید دارای زاویه تماس استاتیک بالا باشد. آبگریزی با اصلاح شیمیایی و هندسی سطح انجام می پذیرد، ایجاد ناهمواری های در مقیاس میکرو و نانو متری با استفاده از یک پوشش یا تغییر سطح جسم سبب آبگریزی آن سطح می گردد، که باعث می شود آلودگی ها توسط قطره جمع شده و از روی سطح لیز خورده و جدا گردد تا سطح تمیز باقی بماند [۵]. آبگریز کردن سطح از طریق ایجاد یک سطح ناهموار از یک ماده با انرژی سطحی کم امکان پذیر است [۶]. پوشش های خود تمیز شونده فوق آب گریز در شیشه خودروها، سلولهای خورشیدی، کفش های ورزشی، کاغذها، اسفنج ها و غیره بکار می روند [۷-۱۰]. تاکنون روش های متعددی برای تهیه پوشش های فوق آبگریز استفاده شده است [۱۱]. لیو و همکاران از فراینددهی هپتا دکا فلورو-۱ و ۲ و ۲ و ۲ تراهایدروسیل (تری متوکسی سیلان به روش سل-ژل توانستند فیلم شفاف فوق آبگریز را بر روی شیشه پوشش دهند [۱۲]. اگی هارا و همکاران نانو ذرات سیلیکا، آلومینا و تیتانیای اصلاح شده با سیلان را بعنوان ماده فوق آبگریز بر روی کاغذ پوشش دادند [۱۳].

اخیرا استفاده از اکسید کبالت بعنوان فتوکاتالیست گزارش شده است [۱۴-۱۶]. با توجه به خصلت نیمه رسانایی و فوتوکاتالیستی اکسید کبالت و همچنین با توجه به اینکه رنگ سیاهی دارد، در این کار پژوهشی پوشش ابر آبگریز و خود تمیز شونده اکسید کبالت بعنوان پوشش مناسب برای استفاده در پنلهای خورشیدی و ادوات فتوولتائیک تهیه شد. ابتدا اکسید کبالت به روش سل-ژل خود احتراقی سنتز شد. سپس پوشش های اکسید کبالت اصلاح شده با پالمیتیک اسید و استیک اسید بر روی شیشه تهیه شدند. خواص خودتمیز شوندگی و فوق آبگریزی پوشش مذکور بررسی شد. همچنین خواص فیزیکوشیمیایی پوششها با تکنیکهای AFM, FESEM, FTIR, XRD و زاویه تماس سطح (CA) بررسی شدند.

## ۲- بخش تجربی

این قسمت به طور کلی به دو بخش تقسیم می شود.

در بخش اول نانوذرات کبالت به روش سل-ژل خوداحتراقی سنتز شد. در بخش دوم پوشش دهی این مواد به صورت آبدوست و آبگریز روی سطوح پارچه ای و شیشه و اندازه گیری زاویه تماس در حالت پوشش دهی فوق آبگریز مورد بررسی قرار گرفت.

### ۲-۱- سنتز اکسید کبالت به روش سل - ژل خوداحتراقی

ابتدا مقدار ۲/۹۱ گرم از نمک نترات کبالت شش آبه در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه در یک بشر ۱۰۰ سی سی به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۶۰ سلسیوس حل گردید. پس از آن مقدار ۲/۲۱ گرم سترات را به بشر افزوده و دمای محلول به ۷۰ سلسیوس رسانده شد و محلول با همزن مغناطیسی همزده شد. حرارت دادن محلول تا زمانی که محلول به سل صورتی رنگ تبدیل گردد ادامه یافت. قبل از افزایش دما، جهت جلوگیری از ذوب مگنت، آنرا خارج کرده و دما تا ۱۸۰ درجه بالا برده شد. با گذشت زمان و تبخیر تمام آب محلول ناگهان سل تبدیل به ژل شده و بخارات قهوه ای رنگ و سمی  $\text{NO}_2$  از آن خارج می شود ( برای جلوگیری از مسمویت توسط این بخارات سمی، سنتز زیر هود انجام شد).

پس از خشک شدن، ژل در یک لحظه سوخته و به خاکستر تبدیل شد. پودر بدست آمده در هاون چینی ساییده شد و سپس به یک کروزه ی چینی منتقل و به مدت یک ساعت در دمای ۳۰۰ سلسیوس درون کوره حرارت داده شد. بعد از خنک شدن کوره، محتویات داخل کروزه مجددا در هاون چینی ساییده شد و به مدت ۴ ساعت درون کوره در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس کلسینه شد [۱۷]

### ۲-۲- تهیه لایه های ابر آبگریز

برای ساخت یک فیلم نازک از یک اسلاید های شیشه ای با ابعاد  $۴۸ \times ۲۸$  استفاده شد. برای پاک سازی سطح شیشه از استون استفاده گردید و سپس چندبار با آب مقطر شسته شد و در هوای محیط خشک گردید.

نانو ذرات کبالت سنتز شده به دلیل اندازه ذرات کوچکتر و دانه بندی یکسان تر در تهیه ی سوسپانسیون استفاده شد. بدین صورت که دو سوسپانسیون با درصد وزنی های ۲۰٪ و ۵۰٪ از هر کدام در اتانول تهیه و به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک قرار داده و پراکندگی کاملا همگن گردید.

سپس با استفاده از دستگاه فیلم کش، از هر سوسپانسیون دو اسلاید شیشه ای را پوشش داده و در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت در کوره قرار داده شد. بعد از خنک شدن کوره و خارج کردن اسلایدها از کوره به اسلاید ها تا دمای اتاق خنک شدند. سپس دو محلول ۱٪ وزنی با اسیده های متفاوت ساخته شد و تاثیر پالمیتیک اسید و استیک اسید روی پوشش های آبگریز بررسی گردید.

محلول اول شامل پالمیتیک اسید بود، محلول دوم پالمیتیک اسید + استیک اسید که در آب حل شده و محلول های ۱٪ وزنی از آن‌ها تهیه شد. اسلاید های شیشه ای در محلول های تهیه شده به مدت ۳۰ دقیقه غوطه ور شدند تا سطح آبریز تشکیل گردد. در نهایت به مدت یک روز در دمای محیط خشک شدند و لایه ی سیاه و یکنواخت روی سطح تشکیل گردید.

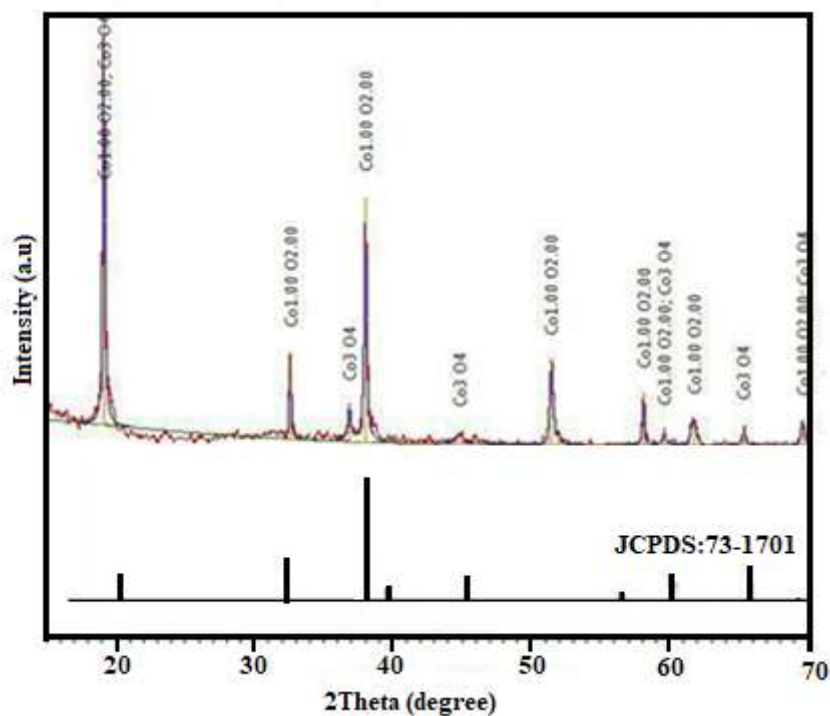
### ۳-۲- تجهیزات به کار رفته جهت بررسی نمونه‌ها

جهت شناسایی فاز های بلور موجود در نانو پودرهای سنتز شده از یک دستگاه XRD مدل Philips شرکت بیم گستر تابان تهران با تابش  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج  $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$  استفاده شد. از دستگاه التراسونیک پروب دار D-12207, UW 3200 Bandelin ساخت کشور آلمان استفاده شد. طیف FT-IR نمونه های تهیه شده به وسیله دستگاه Bruker, Tensor 27 ساخت کشور آلمان در آزمایشگاه مرکزی دانشکده شیمی دانشگاه تبریز ثبت گردید. از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Tescan, FEG-SEM MIRA3 ساخت کشور جمهوری چک در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تبریز جهت تصویر برداری از سطح نمونه ها استفاده گردید. جهت اندازه گیری زاویه تماس از دستگاه CA-500A دانشگاه صنعتی شریف استفاده شد و جهت آنالیز سطح از تست AFM به وسیله ی دستگاه Easy scan 2Nanosurf ساخت کشور سوئیس در شرکت بیم گستر تابان تهران استفاده گردید.

### ۳- نتایج و بحث

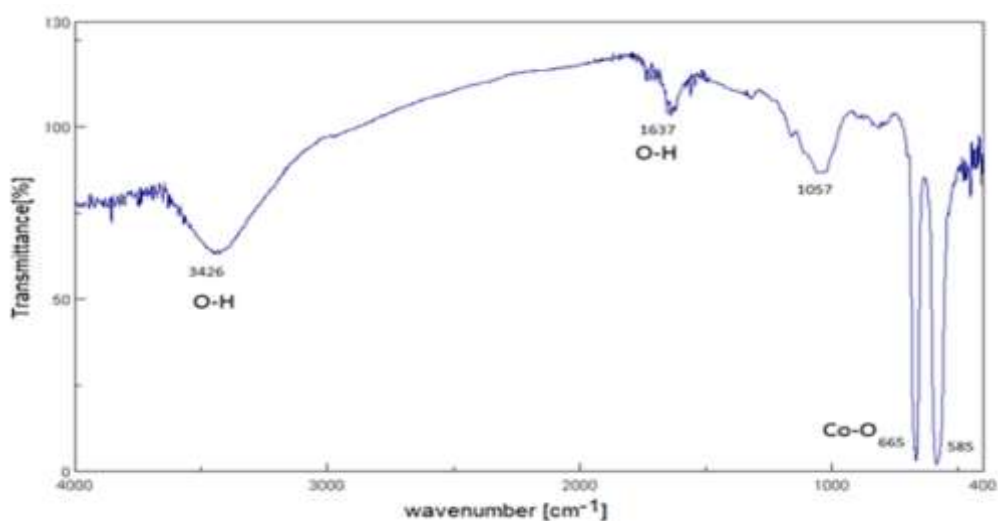
#### ۳-۱- مشخصه یابی و شناسایی

طیف های XRD که جهت بررسی کریستالوگرافی و شناسایی فاز هایی نمونه استفاده شده اند نشان می دهند که نمونه‌ها همه تک فاز بوده و ساختار کریستالی نانو ذرات اکسید کبالت ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) اسپینل می باشد. در طیف XRD نمونه اکسید کبالت که با اطلاعات کریستالوگرافی کارت (JCPDS : ۷۳-۱۷۰۱) منطبق می باشد، هیچ گونه قله ای مربوط به ناخالصی دیده نشد، که این موضوع نشان دهنده ی تشکیل اکسید کبالت تک فاز و خاص می باشد. ثابت شبکه این ساختار مکعبی آنگستروم  $a = 0.35 \text{ nm}$  می باشد [۱۷]. همچنین با استفاده از معادله ی شرر اندازه‌های دانه‌های کریستالی حدود  $25 \text{ nm}$  تخمین زده شد.



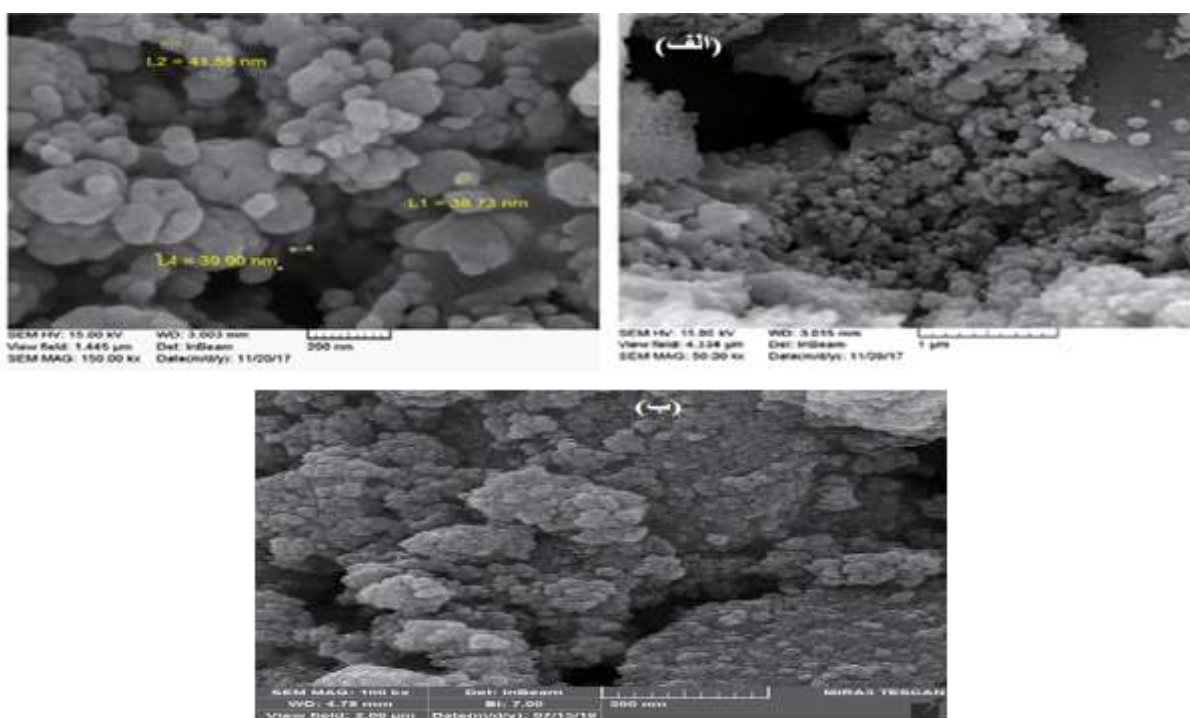
شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به اکسید کبالت

قله های جذب مشاهده شده در طیف FT-IR اکسیدکبالت که در شکل ۲ نشان داده شده است. تشکیل کبالت اکسید را تایید میکنند. باند جذب در  $585\text{cm}^{-1}$  ارتعاش پیوند  $\text{O}^- \text{Co}^{3+}$  حفره هشتت وجهی و پیک جذب در  $665\text{cm}^{-1}$  ارتعاش  $\text{O}^- \text{Co}^{2+}$  در حفره چهار وجهی شبکه اسپینلی را مشخص می کند. در واقع هر دوی این پیکها ارتعاش کششی پیوند اکسیژن-فلز ناشی شده و تشکیل ساختار  $\text{Co}_3\text{O}_4$  را تایید می کند. پیک قوی در  $3226\text{cm}^{-1}$  و پیک کم شدت در  $1637\text{cm}^{-1}$  ناشی از پیوند  $\text{O}^- \text{H}$  به علت آب موجود در KBr است. پیک مشاهده شده در  $1057\text{cm}^{-1}$  مربوط به نوسان مولکول های دی اکسید کربن می باشد [۱۷].



شکل ۲- طیف مادون قرمز اکسید کبالت

شکل ۳ تصاویر FESEM مربوط به نمونه اکسید کبالت تولید شده به روش سل - ژل هستند. شکل ۳-الف مربوط به سطح بدون اصلاح و ۳ ب مربوط به سطح اکسید کبالت اصلاح شده است. ملاحظه می شود که در حالت اصلاح شده ذرات به هم چسبیده تر بوده و حالت نفوذناپذیر دارند. وجود ساختارهای میکرو و نانو متری در سطح هر دو لایه تولیدی عامل ایجاد ناهمواری سطح و ایجاد خاصیت آبگریزی می باشد. در واقع با حرارت دادن لایه ها در ۴۵۰°C در کوره ساختار نانو که در تصاویر مشاهده شده بودند رشد کرده و تصاویر نشان می دهند که سطوح تولیدی از ساختارهای سلسله مراتبی میکرو و نانو تشکیل شده است.



شکل ۳- تصاویر FESEM- الف: پوشش اکسید کبالت و ب: کسید کبالت اصلاح شده با پالمیتیک اسید و استیک اسید

## ۳-۲- بررسی خواص آبگریزی سطح تولیدی

همان طور که در مقدمه اشاره شد سطوحی با زاویه تماس نزدیک به صفر درجه سطوح ابر آبدوست و سطوحی با زاویه تماس نزدیک به ۱۸۰ درجه سطوح ابر آبگریز نامیده می شود. با اندازه گیری زاویه تماس سطح  $\text{Co}_3\text{O}_4$  اصلاح نشده یعنی قبل از قرار گرفتن در محلول پالمیتیک اسید و محلول پالمیتیک اسید و استیک اسید، مشخص شد که سطح آب دوست می باشد. زاویه تماس در حالت اصلاح نشده کمتر از ۳ درجه بود و به محض اینکه قطره آب روی آن لایه قرار گرفت پهن شد. در واقع طبق ماده و نزل با افزایش ناهمواری سطح آب دوست، زاویه تماس کاهش می یابد. در حالت کلی  $\text{Co}_3\text{O}_4$  یک ماده ذاتاً آبدوست است، بنابراین طبق معادله و نزل ناهمواری بیشتر سطح این ماده نسبت به سطوح صاف منجر به خاصیت آبدوستی بیشتر می شود. بعد از اصلاح سطح و با قرار گرفتن در پالمیتیک اسید که یک ماده با انرژی سطحی کم می باشد زاویه تماس سطح به شدت افزایش یافت و سطوح خاصیت آب گریزی از خود نشان داد. از طرفی هنگامی که قطره آب روی سطح اصلاح شده قرار گرفت با تکان اندک، به سرعت غلتید و زاویه تماس افزایش و زاویه شیب بسیار کوچک شد که نشان دهنده ابر آبگریز بودن سطح می باشد. [۷-۱۰]. در جدول پایین زاویه تماس و زاویه شیب سطوح آورده شده اند این زوایا میانگین زاویه تماس و شیب برای ۵ قطره روی هر کدام از سطوح هستند قطره آب دوبار تقطیر است که با استفاده از یک میکرو سرنگ روی سطوح قرار می گیرد زوایای تماس با استفاده از نرم افزار با دقت بالای  $0.1^\circ$  و زوایای با استفاده از سطح شیبدار مجهز به زاویه سنج با دقت بالای  $0.1^\circ$  اندازه گیری شده اند.

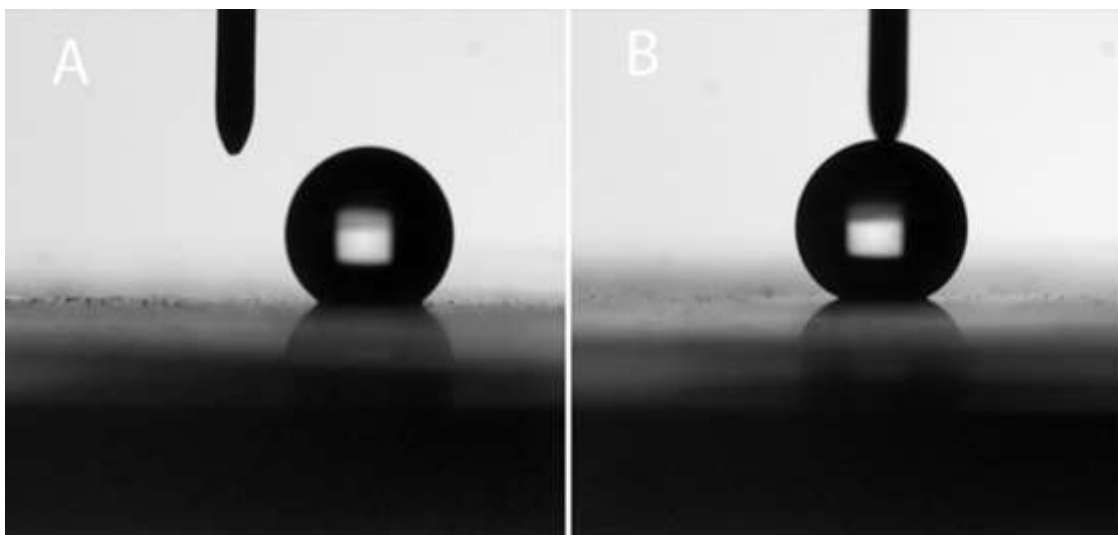
جهت تهیه سطوح آبگریز هم سطوح ناهموار با ساختارهای میکرو و نانو و همچنین مواد و انرژی سطحی کم برای اصلاح این سطوح ضروری است. در این کار پوشش اکسید کبالت با پالمیتیک اسید (سطح A در شکل ۴) و مخلوط پالمیتیک اسید و استیک اسید (سطح B در شکل ۴) مخلوط شد و زاویه تماس رطوبت بر روی پوشش های حاصل از آن بررسی شد که نتایج حاصل در جدول ۱ نشان داده شده است. بنابراین خاصیت آبگریزی سطوح تولیدی  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ناشی از اثر همزمان ساختارهای میکرو و نانو متری و نیز اثر پالمیتیک اسید به عنوان یک ماده با انرژی سطحی کم است.

جدول ۱- زاویه تماس پوشش های دارای اکسید کبالت

سطح	زاویه تماس ۱	زاویه شیب	چسبندگی لایه به سطح اسلاید
A	۱۴۷/۷	$6/7^\circ$	خوب
B	۱۵۸/۲	$2/3^\circ$	ضعیف

از جدول بالا دیده می شود که سطح B زاویه شیب کوچکتر زاویه تماس بزرگتری نسبت به سطح A این دارا بوده این موضوع را می توان به انرژی سطحی پایین تررا به مخلوط اسیدهای پالمیتیک اسید و استیک اسید نسبت داد. در مورد سطح ابر آبگریز  $\text{Co}_3\text{O}_4$  دو حالت و نزل و کاسی برای ترشوندگی وجود دارد. هنگامی که قطره در حالت و نزل قرار می گیرد، می تواند به

شیارهای سطح نفوذ کند و زاویه تماس و زاویه شیب افزایش می‌یابد. بنابراین قطره در این حالت نمی‌تواند به آسانی بغلتد. اما در حالت کاسی قطره نمی‌تواند به شیارها نفوذ کند روی سطح کامپوزیتی که شامل  $\text{Co}_3\text{O}_4$  و هوا به دام افتاده در شیارهاست معلق می‌شود. چنین حالتی به افزایش زاویه تماس و کاهش شیب منجر می‌شود. طبق تعاریف بالا سطح تهیه شده در حالت کاسی قرار می‌گیرد.

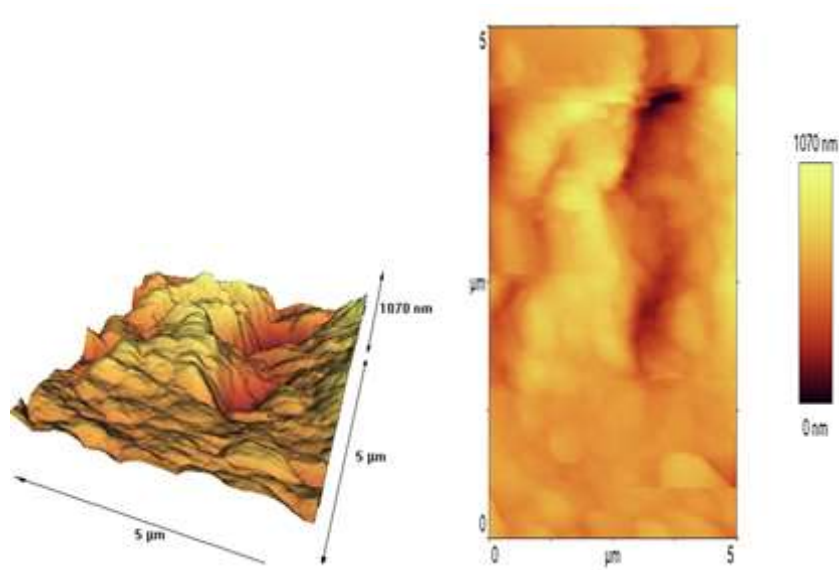


شکل ۴- A تصویر ثبت شده از زاویه قطره و سطح که توسط پالمیتیک اسید آبگریز گشت. B تصویر ثبت شده از زاویه قطره با سطح که توسط پالمیتیک اسید+اسید استیک آبگریز گشت.

همچنین تاثیر محلولهای آبی با pH مختلف بر روی زاویه تماس پوشش اصلاح شده و قطره بررسی شد. دامنه pH محلولهای مطالعه شده در محدوده ۵-۱۰ بود که در این محدوده، تغییر چندانی در زاویه تماس مشاهده نشد و نتیجه گرفته شد که زاویه تماس پوشش ابرآبگریز، تابع pH محلول نیست.

در شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی مربوط به پوشش اصلاح شده با نسبت ۱:۱ از پالمیتیک اسید و استیک اسید نشان داده شده است. همانطور که در این شکل ملاحظه می‌شود پوشش یکنواخت، همگن، فاقد ترک، بدون تخلخل با تغییرات زبری کم در سطح هر دو پوشش می‌باشد. قابل ذکر است که تغییرات زبری کم در سطح بیانگر این است که ضخامت پوششها در کل سطح یکنواخت است.





شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی مربوط به پوشش کباتیت اصلاح شده با نسبت ۱:۱ از پالمیتیک اسید و استیک اسید همچنین برای بررسی خصلت خودتمیزشوندگی پوشش های اصلاح شده، پوششها به مدت دو روز در آب گل آلود قرار داده شد. بعد از این مدت هیچ گونه آلودگی دیده نشد که این یک خاصیت خود تمیز شوندگی سطوح را نشان داد. البته با توجه به چسبندگی ضعیف تر لایه A به اسلاید شیشه خاصیت آب گریزی است بعد از گذشت دو روز به علت جدا شدن تکه هایی از آن نسبت به لایه B ضعیف تر بود. با اندازه گیری زاویه تماس و شیب سطوح ابر آبگریز بعد از گذشت یک ماه مشخص شد که این سطوح همچنان خاصیت آب گریزی خود را حفظ کردند

#### ۴- نتیجه گیری

برای اولین بار پوشش اکسید کبات اصلاح شده بعنوان پوشش آبگریز و خود تمیز شونده با موفقیت به روش سل ژل سنتز و مورد شناسایی قرار گرفت. با توجه به اینکه کباتیت یک اکسید فلزی بوده و ذاتا خصلت آبدوستی داشت. بنابراین با افزودن اسیدهای آلی نظیر پالمیتیک اسید و استیک اسید پوشش خصلت آبگریزی پیدا کرد. نتایج نشان داد که نمونه ای که با مخلوط یک به یک اسید استیک و اسید پالمیتیک اصلاح شده بود بهترین زاویه تماس در حدود  $158/3^\circ$  داشت و پوشش فوق آبگریز نتیجه شد. همچنین پوشش خصلت خودتمیز شوندگی خوبی را نشان داد. استفاده از پوشش اکسید کبات اصلاح شده بعلا دارا بودن خصلت فوتوکاتالیستی و نیمه رسانایی در کنار خصلت خودتمیز شوندگی بعنوان یک پوشش سیاه رنگ می تواند در کاربردهای گسترده ای از جمله در پنلهای خورشیدی و وسایل فتوولتائیک داشته باشد.

#### تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه ارومیه جهت حمایت از این کار پژوهشی سپاسگزارند.

## ۵- مراجع

- [1] VA Ganesh, HK Raut, AS Nair, S. Ramakrishna. A review on self-cleaning coatings. *J. Mater. Chem.* **21**(2011)16304.
- [2] A Solga Z, Cerman, BF Striffler, M Spaeth, W Barthlott. The dream of staying clean: Lotus and biomimetic surfaces. *Bioinspiration & Biomimetics.* **16** (2007)126.
- [3] N. Ehsan, M. Mahdi, *J. Of Applied Chemistry*, Special issue of the second seminar of applied chemistry in Iran, September 2017, in Persian.
- [4] Ž Senić, S Bauk, M Vitorović-Todorović, N Pajić, A Samolov, D. Rajić, Application of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for obtaining self-decontaminating smart textiles. *Sci. Tech. Rev.* **61** (2011) 63.
- [5] T Nishino, M Meguro, K Nakamae, M Matsushita, Y Ueda. The lowest surface free energy based on- CF<sub>3</sub> alignment. *Langmuir.* **22** (1999) 4321.
- [6] IA Larmour, SE Bell, GC Saunders. Remarkably simple fabrication of superhydrophobic surfaces using electroless galvanic deposition. *Angewandte Chemie International Edition.* **26** (2007)1710.
- [7] A. Milionis, C.S. Sharma, R. Hopf, M. Uggowitzzer, I.S. Bayer, D. Poulikakos, Engineering fully organic and biodegradable superhydrophobic materials, *Adv. Mater. Interfaces* (2018) 1801202.
- [8] A. Davis, Y.H. Yeong, A. Steele, I.S. Bayer, E. Loth, Superhydrophobic nanocomposite surface topography and ice adhesion, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** (12) (2014) 9272.
- [9] P. Calcagnile, D. Fragouli, I.S. Bayer, G.C. Anyfantis, L. Martiradonna, P.D. Cozzoli, R. Cingolani, A. Athanassiou, Magnetically driven floating foams for the removal of oil contaminants from water, *ACS Nano* **6** (6) (2012) 5413.
- [10] S. Latthe, C. Terashima, K. Nakata, A. Fujishima, Superhydrophobic surfaces developed by mimicking hierarchical surface morphology of Lotus leaf, *Molecules* **19** (4) (2014) 4256.
- [11] V.A. Ganesh, H.K. Raut, A.S. Nair, S. Ramakrishna, A review on self-cleaning coatings, *J. Mater. Chem.* **21** (41) (2011) 16304.
- [12] S. Liu, X. Liu, S.S. Latthe, L. Gao, S. An, S.S. Yoon, B. Liu, R. Xing, Self-cleaning transparent superhydrophobic coatings through simple sol-gel processing of fluoroalkylsilane, *Appl. Surf. Sci.* **351** (2015) 897.
- [13] H. Ogihara, J. Xie, T. Saji, Factors determining wettability of superhydrophobic paper prepared by spraying nanoparticle suspensions, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **434** (2013) 35.
- [14] A. Abbasi, M. Ahmadi Golsefidi, M. Mohammad Beigi, N. Sadri, M. Abroudi, Facile Fabrication of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanostructures as an Effective Photocatalyst for Degradation and Removal of Organic Contaminants, *J. Nanostruct.* **8** (2018) 89.
- [15] Jonathan Rosen, G. S. Hutchings, F. Jiao, Synthesis, structure, and photocatalytic properties of ordered mesoporous metal-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *J. Catal.*, **310** (2014) 2.

- [16] H. Chen, C. Xue, D. Cui, M. Liu, Y. Chen, Y. Li, W. Zhang,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Ag photocatalysts for the efficient degradation of methyl orange, *RSC Adv.*, **10** (2020) 15245.
- [17] S.A. Hosseini, A. Niaei, D. Salari, Preparation and characterization of nano- and non-nanoscale  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinels obtained from different methods and study of their performance in combustion of aromatics from polluted air-A comparison with Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  performance, *J. Environ. Sci. Health, Part A* **47** (2012) 1728.

