

لایه نازک‌های فوق آبدوست و ضدمه

اکبر اسحاقی، رضا آقایی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر



دکتر اکبر اسحاقی، نویسنده

مسئول مقاله، دانشگاه صنعتی

مالک اشتر

eshaghi.akbar@gmail.com

چکیده: از جمله مشکلات استفاده از قطعات اپتیکی در شرایط آب و هوایی مرطوب و بارانی، تشکیل قطرات کوچک آب بر روی سطح و در نتیجه بروز مشکلاتی از جمله تشکیل مه، کاهش نور عبوری و تاری دید می‌باشد. یکی از روش‌های برطرف نمودن این مشکل، استفاده از پوشش‌های فوق آبدوست می‌باشد. این نوع از پوشش‌ها که بر اساس خاصیت فتوشیمیایی و مورفولوژی سطحی استوار می‌باشند، موجب تشکیل فیلم نازک و یکپارچه‌ای از آب بر روی سطح می‌شوند که از تشکیل مه (که متشکل از هزاران قطره کوچک آب است) و در نتیجه پراکندگی نور ناشی از برخورد نور با قطرات آب جلوگیری می‌کند. در این مقاله به معرفی انواع پوشش‌های فوق آبدوست، بیان نظریه‌های حاکم، رویکردها و روش‌های ساخت و در نهایت کاربردهای آن پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: فوق آبدوست، ضدمه‌گرفتگی، خواص اپتیکی، لایه نازک

۱- مقدمه

تشکیل مه بر روی سطوح تجهیزات اپتیکی مورد استفاده در بسیاری از کاربردهای صنعتی و نظامی، به عنوان یک مشکل اساسی به شمار می‌رود. برای نمونه تشکیل مه بر روی شیشه ویندشیلد اتومبیل‌ها، باعث کاهش شفافیت و در نتیجه کاهش میدان دید می‌شود. مه‌گرفتگی زمانی رخ می‌دهد که هزاران قطره کوچک آب یا به عبارتی نیم کره‌های کوچک آب، در اثر میعان بر روی سطح تشکیل شود. قطرات آب ایجاد شده بر روی سطح به دلیل اثر منشوری^۱ نیم کره‌های کوچک آب، باعث افزایش پراکندگی نور (کاهش درصد نور عبوری)، اعوجاج تصاویر و تاری دید می‌شوند و در نتیجه باعث کاهش شفافیت سطوح اپتیکی می‌شوند [۱]. بنابراین باید تا حد امکان از تشکیل مه یا همان قطرات آب بر روی سطح جلوگیری کرد.

یکی از روش‌های جلوگیری از تشکیل مه بر روی سطوح اپتیکی و در نتیجه رفع مشکلات ناشی از آن، استفاده از پوشش‌های فوق آبدوست می‌باشد. بکارگیری پوشش‌های ضدمه در تجهیزات اپتیکی از جمله عینک‌های طبی و شنا، آئینه‌ی حمام، لنز دوربین‌ها، پنجره‌های ساختمان، شیشه و آئینه‌های اتومبیل‌ها، اهمیت بسزائی در افزایش کارایی این وسایل در محیط‌های مختلف عملیاتی دارد. به واسطه خاصیت ضدمه‌گرفتگی این پوشش‌ها، درصد نور دریافتی در تجهیزات اپتیکی در محیط‌های بارانی و مرطوب کاهش نمی‌یابد و در نتیجه باعث افزایش کارایی تجهیزات می‌شود [۲]. در سال‌های اخیر پوشش‌های ضدمه بر اساس خاصیت فوق آبگریزی^۲ و یا فوق آبدوستی^۳ طراحی شده‌اند. آبدوستی و آبگریزی از جمله خصوصیات فیزیکی سطحی یک ماده هستند. مواد فوق آبگریز به دلیل ناهمواری‌های سطحی میکرومتری و نانومتری خود، اجازه پخش و یا جذب شدن آب بر روی سطح را نمی‌دهند و از این رو باعث قطره‌ای شدن آب بر روی سطح، عدم پایداری قطره آب بر روی سطح و در نتیجه باعث عدم مه‌گرفتگی می‌شوند. با این وجود برخی از عوامل از جمله پروسه ساخت و عدم دوام طولانی مدت، استفاده از این نوع پوشش‌های ضدمه را محدود می‌کند. بر خلاف این دسته از مواد، روی یک سطح فوق آبدوست هیچ قطره آبی تشکیل

¹ Prism effect

² Superhydrophobic

³ Superhydrophilic

نمی‌شود و به جای آن، فیلم نازک یکپارچه‌ای از آب بر روی سطح تشکیل می‌شود و این لایه یکنواخت از تشکیل مه جلوگیری می‌کند [۳].

پوشش‌های فوق‌آبدوست ضدمه که تاکنون ساخته شده‌اند بر دو نوع می‌باشند. نوع اول، پوشش‌هایی با خاصیت فتوشیمیایی^۱ یا به عبارتی پوشش‌هایی که بر اساس تابش نور فرابنفش عمل می‌کنند. این پوشش‌ها شامل نیمه‌هادی اکسیدی می‌باشند که یکی از مهمترین آنها دی اکسید تیتانیوم می‌باشد که توسط فوجیشیما^۲ و هوندا^۳ در سال ۱۹۷۲ کشف شد. تابش نور فرابنفش به این پوشش‌ها باعث انجام واکنش‌های شیمیایی برگشت‌پذیر در سطح و ایجاد خاصیت آبدوستی و فتوکاتالیستی می‌شود. خاصیت آبدوستی در این پوشش‌ها با قرارگیری در محیط تاریک از بین می‌رود که بزرگترین مشکل این پوشش‌ها به حساب می‌آید. نوع دوم، پوشش‌های فوق‌آبدوست ضدمه که بر پایه کنترل زبری و تخلخل‌های سطحی (بافت سطحی و شیمی سطح)، ایجاد می‌شوند. به عبارتی با افزایش زبری و تخلخل، میزان انرژی سطحی در اثر افزایش سطح، افزایش می‌یابد که افزایش ترشوندگی را به همراه دارد و در نتیجه خاصیت آبدوستی سطح افزایش می‌یابد. همچنین نفوذ آب به داخل تخلخل‌های باز سطحی در اثر نیروی موینگی، نیز باعث افزایش خاصیت آبدوستی سطح می‌شود. لازم به ذکر است که خاصیت ضدمه‌گرفتگی به وسیله واژه‌ی ترشوندگی و ارزیابی کمی خواص اپتیکی (تیرگی و شفافیت) قبل و بعد از مه‌گرفتگی، مطرح می‌شود [۴].

در این مقاله ابتدا به بیان مبانی و نظریه‌های حاکم بر ترشوندگی پوشش‌ها پرداخته شده است. در ادامه به معرفی پوشش‌های فوق‌آبدوست ضدمه، روش‌های ساخت و کاربرد این پوشش‌ها پرداخته شده است.

۲- مبانی و نظریه‌های حاکم بر ترشوندگی

توانایی یک مایع برای در تماس ماندن با سطح یک جامد را ترشوندگی می‌نامند که نتیجه برهم‌کنش نیروهای بین مولکولی در زمانی که مایع و جامد در کنار هم قرار می‌گیرند، می‌باشد. ترشوندگی (درجه ترشدن) از تعادل میان نیروهای چسبندگی و پیوستگی تعیین می‌شود. نیروهای چسبندگی بین یک مایع و یک جامد باعث می‌شوند که یک قطره مایع بر روی سطح پهن شود. از طرفی نیروهای پیوستگی در بین مولکول‌های مایع، مانع از تماس قطره آب با سطح می‌شوند. صرف نظر از میزان ترشوندگی، شکل هندسی یک قطره آب که بر یک سطح صلب قرار می‌گیرد حالت کروی دارد. به طور کلی ترشوندگی بر اساس زاویه تماس^۴ بین سطح و یک قطره مایع تعیین می‌شود. هرچه زاویه تماس کمتر باشد ترشوندگی بیشتر و هرچه زاویه تماس بیشتر باشد ترشوندگی کمتر خواهد بود [۵، ۶].

زاویه تماس به زاویه‌ای گفته می‌شود که به وسیله مایع - جامد - گاز شکل می‌گیرد. زاویه تماس صفر یعنی اینکه تمام سطح توسط مایع کاملاً تر می‌شود و قطره آب روی سطح پخش می‌شود در حالیکه زاویه تماس ۱۸۰ درجه یعنی سطح توسط مایع اصلاً تر نمی‌شود و قطره آب به صورت کره‌ای شکل در روی سطح باقی می‌ماند. سطوحی با زاویه تماس بالاتر از ۹۰ درجه را آبگریز و سطوحی با زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه را آبدوست می‌نامند. به همین ترتیب سطوحی با زاویه تماس بالاتر از ۱۵۰ درجه را فوق‌آبگریز و سطوحی با زاویه تماس کمتر از ۵ درجه را سطوح فوق‌آبدوست می‌نامند. زاویه تماس طبق نظریه‌های یانگ، ونزل و کیسی - باکستر، برای سطوح مختلف با انرژی‌های سطحی مختلف قابل اندازه‌گیری می‌باشد [۶].

۲-۱- نظریه یانگ

هنگامی که قطره مایع، در تماس با جامد با سطح صاف قرار گرفته و به تعادل برسد، زاویه تماس از معادله یانگ (رابطه ۱) به صورت زیر به دست می‌آید [۷]:

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (1)$$

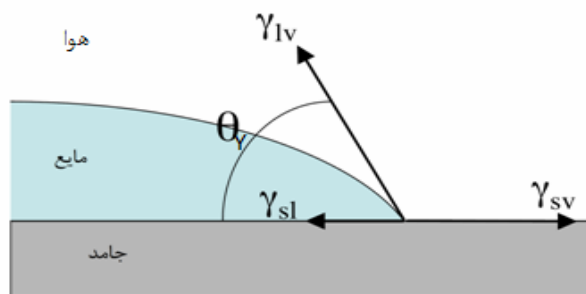
^۱ Photochemical

^۲ Fujishima

^۳ Honda

^۴ Contact angle

γ_{lv} کشش سطحی بین مایع - هوا، γ_{sl} کشش سطحی بین مایع - جامد، γ_{sv} کشش سطحی بین جامد - هوا و θ_v زاویه تماس تعادلی در معادله یانگ است. شکل ۱ شماتیکی از تماس یک قطره آب با سطح صاف را نشان می‌دهد.



شکل ۱- شماتیکی از تماس یک قطره آب با سطح صاف و پارامترهای موجود در معادله یانگ [۵].

معمولا سطوحی که دارای کشش سطحی (γ_{sl}) کمی می‌باشند، مقدار اندکی گروه‌های قطبی در سطح دارند و یا حتی هیچ گروه قطبی در سطح ندارند. معمولا سطوحی با کشش سطحی (γ_{sl}) کم‌تر، زاویه تماس بالاتری دارند. برای محاسبه زاویه تماس تعادلی سطوح زبر، نمی‌توان از معادله یانگ استفاده کرد. در این حالت کشش سطحی تنها عامل تاثیر گذار بر روی ترشوندگی سطح به وسیله قطره آب نیست، بلکه زبری سطح نیز عاملی تاثیر گذار است. به همین دلیل از نظریه‌های دیگری برای محاسبه زاویه تماس تعادلی استفاده می‌شود که در ادامه به آنها اشاره خواهد شد [۸].

۲-۱-۱-۲ سطوح جامد ایده‌آل و زبر غیرایده‌آل

یک سطح جامد ایده‌آل، سطحی است تخت، صلب و بسیار صاف که از نظر شیمیایی همگن باشد که برای چنین سطوحی معادلات یانگ کاربرد دارد. برخلاف سطوح جامد ایده‌آل، سطوح زبر غیر ایده‌آل، صافی، صلبیت و یا همگنی شیمیایی کاملی ندارند. به عبارتی تمامی سطوح غیر ایده‌آل می‌باشند مگر اینکه از تاثیر زبری، ناهمگونی شیمیایی و بازسازی سطح، صرف‌نظر شده باشد [۷]. یک مثال مشخص در مورد خروج از وضعیت ایده‌آل زمانی است که سطح دارای بافت زبر باشد. بافت زبر یک سطح می‌تواند به یکی از دو صورت همگن یا غیر همگن باشد. وضعیت ترشوندگی همگن در حالتی است که مایع برجستگی‌های مربوط به سطح زبر را پر می‌کند. از طرف دیگر، وضعیت ترشوندگی غیر همگن در حالتی رخ می‌دهد که سطح در واقع کامپوزیتی از دو نوع ماده یا فاز مختلف باشد. یک مثال مهم از چنین سطح کامپوزیتی، سطحی است که متشکل از هوا و جامد باشد. چنین سطوحی، اثرات مختلفی را بر زاویه ترشوندگی می‌گذارند. مدل‌های ونزل^۲ و کیسی باکستر^۳، دو مدل اصلی می‌باشند که ترشوندگی سطوح بافت شده را توضیح می‌دهند. به هر حال، این معادلات زمانی کاربرد دارند که اندازه قطره در مقایسه با زبری سطح، به اندازه کافی بزرگ باشد [۹].

۲-۲- نظریه ونزل

در سطوح زبر، قطره با دو حالت متفاوت روبرو است. اولین حالت ممکنه که حال به تشریح آن می‌پردازیم، تماس قطره آب با تمام سطح زبر قرار گرفته در زیر قطره می‌باشد، یعنی تر شدن تمام شیارهای سطح زیر قطره، که آن را به نام روبرت ان. ونزل، کسی که اصول این حالت را در سال ۱۹۳۶ ترسیم کرد، حالت ونزل می‌نامند [۷]. ونزل توضیح داد که در سطح زبر، ناحیه تماس واقعی مایع-جامد زیر قطره، بزرگ‌تر از سطح صاف است. در صورتی که انرژی فصل مشترک جامد-مایع کم‌تر از فصل مشترک جامد-هوا باشد، با تر شدن سطح زبر، انرژی بیشتری از سیستم کاهش می‌یابد، لذا سطح زبر با سرعت بیشتری تر می‌شود. اما در حالتی که انرژی فصل مشترک جامد-مایع بیش‌تر از فصل مشترک جامد-هوا باشد، سطح به صورت ذاتی آب را پس می‌زند و ترشوندگی سطح زبر در این حالت بسیار سخت است [۱۰]. ونزل معادله یانگ را اصلاح کرد و برای اولین بار با مطرح کردن زاویه تماس سطح زبر رابطه ۲ را به دست آورد که به معادله ونزل معروف است:

¹ Surface reconstruction

² Wenzel

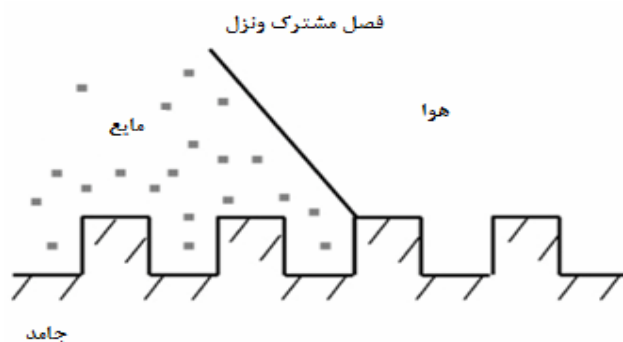
³ Cassie-Baxter

$$\cos\theta_w = r\cos\theta_y \quad (2)$$

θ_w زاویه تماس ظاهری در نظریه ونزل، θ_y زاویه تماس تعادلی یانگ برای همان ماده با سطح صاف و r نسبت زبری سطح است که طبق رابطه ۳ به دست می‌آید. در واقع r نسبت سطح واقعی به سطح هندسی می‌باشد [۸].

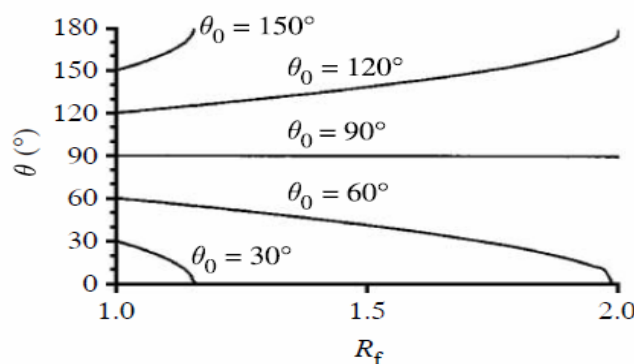
$$r = \frac{A_r}{A_0} = \frac{\cos\theta_w}{\cos\theta_y} \quad (3)$$

که در این رابطه A_r سطح واقعی و A_0 سطح مشاهده شده یا سطح هندسی می‌باشد. شماتیکی از سطوح ونزل در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- شماتیکی از سطوح ونزل [۸].

طبق معادله ونزل، قطره در این حالت، تمایل به تشدید رفتار ذاتی سطح دارد یعنی اینکه اگر سطح صاف خاصیت آبدوستی از خود نشان دهد (یعنی اینکه، $\theta < 90^\circ$ باشد)، زبری باعث آبدوست‌تر شدن سطح می‌شود و اگر سطح صاف خاصیت آبگریزی از خود نشان دهد (یعنی اینکه، $\theta > 90^\circ$ باشد)، زبری سطح باعث افزایش آبگریزی سطح می‌شود [۸]. ارتباط زاویه تماس با زبری سطح به صورت طرحوار در شکل ۳ نشان داده شده است [۱۱].



شکل ۳- نمایش تغییرات زاویه تماس در زاویه تماس‌های مختلف یانگ به صورت تابعی از عامل زبری سطح طبق حالت ونزل [۱۱].

با این وجود برای برخی از سطوح مانند سطوح با زبری بالا یا سطوحی با ساختار متخلخل، قسمت سمت راست معادله ونزل (رابطه ۲) ممکن است از عدد یک بزرگتر شود، برای چنین سطوحی معادله ونزل اعتبار ندارد و مدل کیسی-باکستر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷].

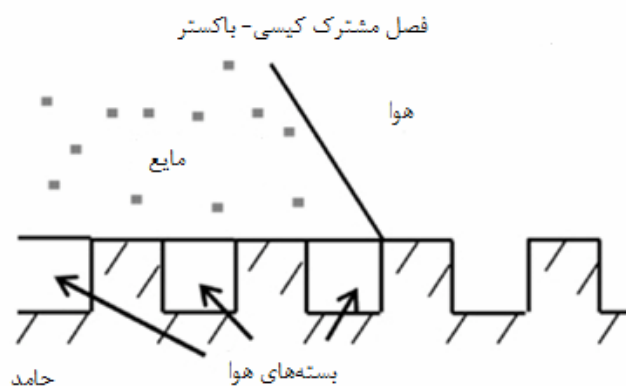
۲-۳- نظریه کیسی - باکستر

دومین حالت ممکنه برای یک قطره روی سطح زبر، مطابق با شکل ۴، معلق ماندن قطره آب روی برآمدگی‌های سطحی می‌باشد که در این حالت هوا در بین برآمدگی‌های سطحی و زیر قطره آب به دام می‌افتد. این شرایط را حالت کیسی-باکستر می‌نامند. به عبارت دیگر کیسی و باکستر با بیان معادله‌ای، زاویه تماس مایع را روی سطوح کامپوزیتی مرکب از هوا - جامد بررسی کردند. در

واقع در این سطوح، هوا در بین شیارهای سطحی به دام می‌افتد که تفاوت نظریه ونزل با این نظریه را نشان می‌دهد [۸]. رابطه ۴، به معادله کیسی و باکستر معروف است:

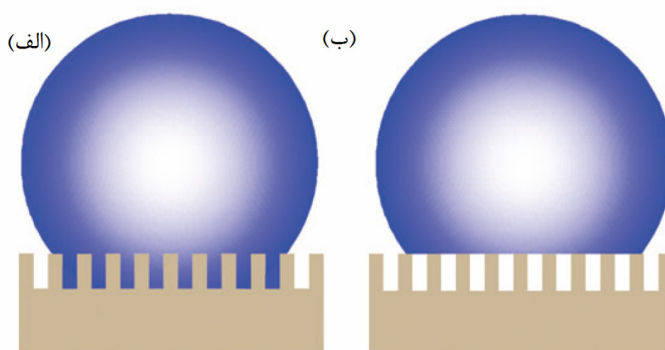
$$\cos \theta_{cb} = 1 + f_{sl} (\cos \theta_Y - 1) \quad (4)$$

که در این رابطه f_{sl} کسر مساحت سطحی جامد - مایع، θ_Y زاویه تماس یانگ و θ_{cb} زاویه تماس در نظریه کیسی و باکستر می‌باشد. در این نظریه هم، قطره تمایل به تشدید رفتار ذاتی سطح دارد که قبلاً به آن اشاره شد. این مدل نسبت به مدل ونزل سامانه دقیق‌تری را نشان می‌دهد، ولی تخمین دقیق پارامترها برای سطوحی که دارای ناهمواری تصادفی هستند، مشکل است [۸].



شکل ۴- شماتیکی از سطوح کیسی و باکستر [۸].

در شکل ۵ تصویر شماتیکی دیگری از حالت قرارگیری قطره آب بر روی سطوح زبر آورده شده است.



شکل ۵- شماتیکی از رفتار قطره مایع با بستر جامد زبر (الف) مدل ونزل، (ب) مدل کیسی و باکستر [۷].

۲-۴- نظریه بیک و کوری^۱

در این نظریه تاثیر عوامل هندسی سطح بر خاصیت ترشوندگی سطحی بررسی شده است. معادله ۵ به معادله بیک و کوری معروف است [۱۲].

$$\theta < \theta_c, \cos \theta_c = \frac{1 - \phi_s}{r - \phi_s} \quad (5)$$

در این رابطه θ_c زاویه تماس بحرانی، θ زاویه تماس در سطح صاف با همان ترکیب شیمیایی سطح زبر، r فاکتور زبری و ϕ_s کسر حجمی از سطح جامد که خشک باقی مانده است، می‌باشد.

از این رابطه می‌توان نتیجه گرفت که:

۱- برای یک سطح تخت ($r \rightarrow 1$) و در نتیجه $\theta_c = 0$ حاصل می‌شود یعنی تر شدن در سطوح صاف در صورتی رخ می‌دهد که

¹ Bico and Que' re'

زاویه تماس (θ) به صفر برسد.

۲- برای سطوح متخلخل ($r \rightarrow \infty$) و در نتیجه $\theta_c = \frac{\pi}{2}$ ، یعنی مایعانی با زاویه تماسی (θ) کمتر از $\frac{\pi}{2}$ سطح را تر می‌کند. به عبارتی می‌توان نتیجه گرفت که ایجاد تخلخل باعث افزایش خاصیت آبدوستی سطوح آبدوست می‌شود. از آنجایی که اغلب $0.8 < \theta_s < 1$ ، $r > 1$ است معادله همیشه یک زاویه تماس بین ۰ تا ۹۰ درجه را به عنوان زاویه تماس بحرانی معرفی می‌کند. بنابراین توانایی یک سطح بافت شده یا متخلخل برای هدایت یک مایع بر روی سطح می‌تواند با طراحی هندسه سطح تنظیم شود [۱۲].

۳- پوشش‌های فوق آبدوست

پوشش‌هایی با قابلیت پخش کردن سریع قطرات آب بر روی سطح و تشکیل زاویه تماس کمتر از ۵ درجه در مدت زمان کمتر از ۰/۵ ثانیه را پوشش‌های فوق آبدوست می‌نامند. خاصیت فوق آبدوستی در برخی از مواد در اثر تابش نور و در برخی از مواد دیگر به صورت ذاتی و بدون نیاز به عامل خارجی ایجاد می‌شود [۱۳]. تحت تابش نور خورشید قطرات آب بر روی سطوحی همچون دی اکسید تیتانیوم، زاویه تماسی تقریباً برابر با صفر ایجاد می‌کنند. به این اثر، خاصیت فوق آبدوستی فعال شده توسط اشعه فرابنفش گفته می‌شود که در سال ۱۹۹۷ برای دی اکسید تیتانیومی که در معرض نور خورشید قرار گرفته بود، کشف شد. تاکنون مکانیزم‌های متعددی برای سطوحی که به وسیله تابش نور خورشید به وضعیت فوق آبدوستی می‌رسند، ارائه شده است. یکی از این مکانیزم‌ها، تغییر ساختار سطحی به ساختار غیر پایدار می‌باشد. اما در مورد سطوحی که بدون نیاز به تابش نور و به صورت ذاتی خاصیت فوق آبدوستی دارند، فرآیند متفاوت است. خاصیت فوق آبدوستی در این سطوح یا مربوط به ذات ماده و انرژی سطحی آن بوده و یا متأثر از نوع بافت سطحی و زبری آن می‌باشد. فوق آبدوستی کاربردهای ویژه‌ای را به سطح القا می‌کند که از جمله آنها می‌توان به خاصیت ضدمه‌گرفتگی و خاصیت خود تمیزشوندگی اشاره کرد [۱۴، ۱۵]. در ادامه به معرفی رویکردهای ساخت سطوح فوق آبدوست و همچنین کاربردهای آن پرداخته شده است.

۳-۱- رویکردهای ساخت سطوح فوق آبدوست

در این قسمت در ابتدا در مورد سطوح فوق آبدوست موجود در طبیعت صحبت خواهد شد که اغلب در گیاهان وجود دارند و در ادامه دو رویکرد متداول برای ساخت سطوح فوق آبدوست مصنوعی شرح داده خواهد شد که عبارت‌اند از [۱۵]:

- سطوح فوق آبدوست ناشی از تابش نور که به وسیله مواد حساس به نور مثل دی اکسید تیتانیوم ایجاد می‌شوند.
- سطوح فوق آبدوست ناشی از بافت سطحی.

۳-۱-۱- سطوح فوق آبدوست طبیعی

فوق آبدوستی در سرتاسر طبیعت از جمله محدوده وسیعی از گونه‌های گیاهی فیلوژنی مستقل^۱ متداول و رایج می‌باشد. همچنین مثال‌های فراوانی می‌توان برای گیاهان آبرزی یا ماکروفیت‌ها بیان نمود که در منابع آبی و یا نزدیک آن رشد می‌کنند. سطوح فوق آبدوست گفته شده را می‌توان در سه دسته تقسیم بندی نمود [۱۵]:

- سطوح به طور دائم تر^۲
- سطوح گیاهان جذب کننده آب^۳
- سطوح فراهم کننده گسترش فوق العاده^۴

- سطوح به طور دائم تر

این سطوح معمولاً در ماکروفیت‌های غوطه‌ور حضور دارند که در زیر سطح آب رشد می‌کنند و از خشک شدن مصون می‌باشند. برخلاف گیاهان زمینی که در آن‌ها جذب و دفع گاز مستقیماً در اطراف جو صورت می‌پذیرد، گیاهان دریایی باید این کار را در

¹ Phylogenetically independent

² Permanently wet surfaces

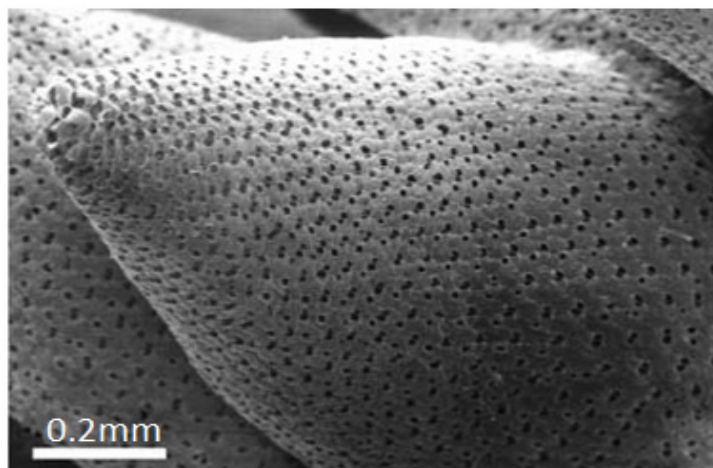
³ Water-absorbing plant surfaces

⁴ Surfaces providing for the 'super-spreading'

محیط‌های آبی که غلظت، حلالیت و نرخ نفوذ همگی به طور قابل توجهی کمتر است، انجام دهند. در نتیجه بسیاری از گیاهان دریایی دارای برگ‌های بزرگ و نازک با مساحت سطح ویژه زیاد می‌باشند [۱۵].

- سطوح گیاهان جذب کننده آب

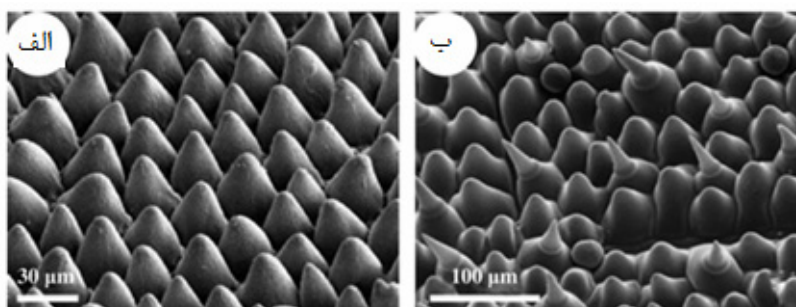
این سطوح معمولاً دارای حفره می‌باشند. برای مثال سطح خزّه که در شکل ۶ نشان داده شده است، دارای مجموعه‌ای از حفره‌ها با قطر ۱۰-۲۰ میکرومتری بر روی ساختار اسفنج مانند خود می‌باشند که از این طریق آب می‌تواند به داخل آن نفوذ کند. این توانایی جذب و مرطوب ماندن همراه با توانایی تبادل یون دلائل استفاده از خزّه در شرایط خاک‌های شنی می‌باشد [۱۶].



شکل ۶- تصویر SEM از سطح یک خزّه از نوع جذب کننده آب [۱۶].

- سطوح فراهم کننده گسترش فوق‌العاده

این سطوح در چندین گیاه گوشخوار (گرفتن حشرات) مشاهده شده است. برای مثال تله گیاهی به نام نپنسس رفلسیانا^۱ که با استفاده از ترشوندگی و لغزندگی سطح ایجاد می‌شود. در این سطوح گسترش سریع آب بر روی سطح به دلیل ریز ساختار ویژه باعث کاهش دوره خشک شدن گیاه، به دلیل افزایش فصل مشترک هوا/ آب، می‌شود. شکل ۷ الف ساختار برگ کالاتیآ زبرینا^۲ را نشان می‌دهد که دارای ساختار مخروطی نسبتاً یکنواخت می‌باشد. زمانی که یک قطره آب بر روی سطح این برگ قرار می‌گیرد به سرعت گسترش می‌یابد و سطح را به طور کامل و در عرض چند ثانیه تر می‌کند. شکل ۷ ب ساختار برگ رولیا دیونسینا^۳ را نشان می‌دهد که شامل برآمدگی‌هایی در دو اندازه مختلف می‌باشد. ۵ میلی لیتر آب در زمان ۰/۲ ثانیه به طور کامل بر روی این برگ گسترش می‌یابد [۱۵، ۱۶].



شکل ۷- تصویر SEM از سطح یک گیاه فوق‌آبدوست از نوع گسترش دهنده آب
الف) با ساختار مخروطی یکنواخت، ب) با ساختار مختلف [۱۶].

¹ *Nepenthes rafflesiana*

² *Calathea zebrina*

³ *Ruellia devosiana*

۳-۱-۲- سطوح فوق‌آبدوست ناشی از تابش نور

در اثر تابش نور فرابنفش به سطوح برخی از نیمه هادی‌ها از جمله دی‌اکسید تیتانیوم، جفت الکترون-حفره تشکیل می‌شود که در اثر واکنش با سطح خاصیت فوق‌آبدوستی را ایجاد می‌کند. وانگ و همکاران در سال ۱۹۹۷ برای اولین بار گزارش کردند که زاویه تماس در سطح دی‌اکسید تیتانیوم بعد از قرارگیری در معرض تابش نور فرابنفش به صفر کاهش می‌یابد [۱۷،۴]. علت فوق‌آبدوستی ناشی از تابش نور فرابنفش به سطح را می‌توان، الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده به ترتیب در باند هدایت و باند ظرفیت دانست، که به شکل‌های زیر واکنش می‌دهند و باعث ایجاد خاصیت فوق‌آبدوستی می‌شوند [۱۷].

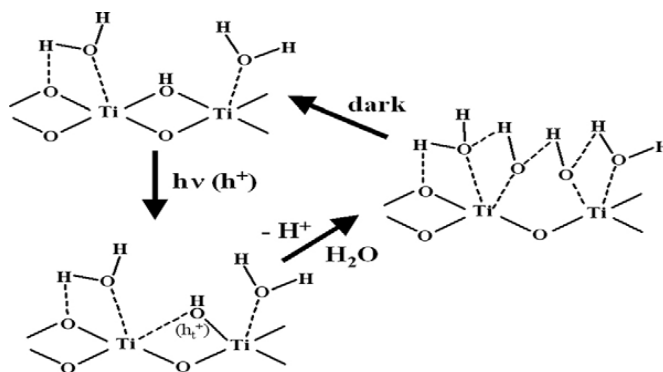
Ti^{4+} روی سطح کریستالی دی‌اکسید تیتانیوم مطابق با رابطه ۶ توسط یک الکترون در سطح به دام افتاده و احیاء می‌شود.



و حفرات، آنیون‌های O^{2-} را اکسید می‌کنند. در این فرایند، اتم‌های اکسیژن خارج می‌شوند و جاهای خالی اکسیژن مطابق با واکنش ۷ تولید می‌شوند:



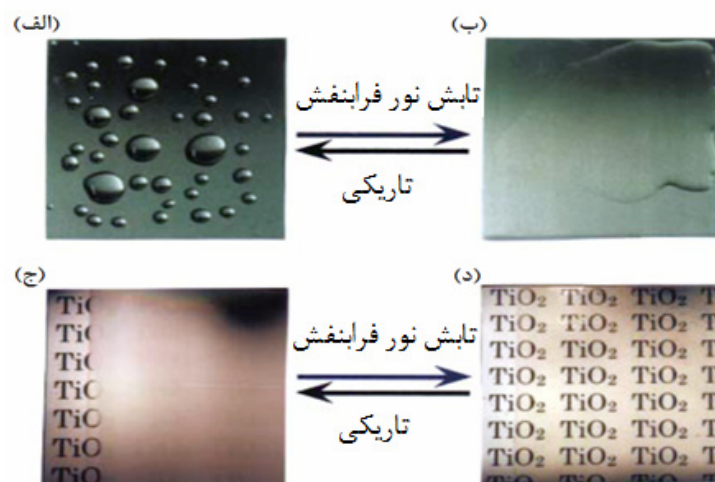
سپس مولکول‌های آب می‌توانند جاهای خالی اکسیژن را اشغال و تولید گروه‌های هیدروکسیل (OH) جذب سطح شده کنند که تمایل به ایجاد سطح آبدوست دارند. [۱۷]. گروه‌های هیدروکسیل موجود در لایه‌ها از جذب شیمیایی مولکول‌های آب و همچنین مقداری مولکول‌های آب که به طور فیزیکی روی سطح دی‌اکسید تیتانیوم جذب می‌شود، ناشی می‌شوند. مقداری از مولکول‌های آب جذب شده با دی‌اکسید تیتانیوم واکنش و گروه‌های Ti-OH را تشکیل می‌دهند. به طور کلی با افزایش جذب شیمیایی OH- روی سطح لایه‌های دی‌اکسید تیتانیوم، نیروهای واندروالس و برهم‌کنش پیوندهای هیدروژنی میان H_2O و OH- افزایش خواهد یافت. در نتیجه آب براحتی می‌تواند در سطح پهن شود و خاصیت فوق‌آبدوستی بهبود یابد [۱۷]. مکانیزم کلی در شکل ۸ نشان داده شده است [۱۸].



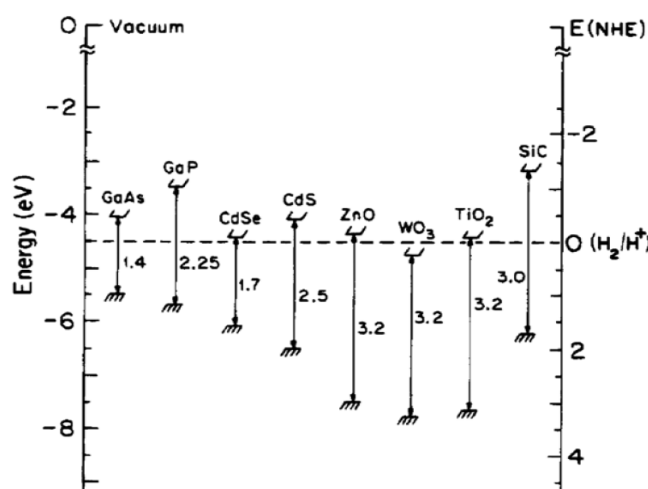
شکل ۸- مدل سطحی دی‌اکسید تیتانیوم در طول تغییرات آبدوستی برگشت‌پذیر [۱۸].

همانطور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود سطح دی‌اکسید تیتانیوم تازه، در ابتدا دارای زاویه تماس ۷۲ درجه می‌باشد. اما زمانی که در معرض تابش نور فرابنفش قرار می‌گیرد، زاویه تماس به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد و پس از گذشت مدت زمان مشخص، زاویه تماس به حدود صفر درجه می‌رسد. همچنین می‌توان مشاهده نمود که سطح دی‌اکسید تیتانیوم تازه که در معرض بخار آب قرار می‌گیرد به دلیل تشکیل قطرات آب کاملاً مات می‌باشد. این درحالی است که بعد از قرارگیری در معرض تابش نور فرابنفش لایه نازکی از آب بر روی سطح تشکیل می‌شود و باعث کاهش پراکندگی نور و در نتیجه شفافیت بالا می‌شود [۱۵].

علاوه بر دی‌اکسید تیتانیوم، نیمه هادی‌های دیگری از جمله ZnO ، SnO_2 ، WO_3 و V_2O_5 هم وجود دارد که انرژی شکاف نوار آن‌ها با ناحیه طول موج نور فرابنفش مطابقت دارد که در شکل ۱۰ برخی از این مواد رایج به همراه لبه نوارشان آورده شده است [۱۹،۴].



شکل ۹- بررسی زاویه تماس، الف) قبل، ب) بعد از تابش نور فرابنفش بر سطح دی اکسید تیتانیوم و بررسی مه‌گرفتگی بر روی سطح دی اکسید تیتانیوم، ج) قبل، د) بعد از تابش نور فرابنفش [۱۵].



شکل ۱۰- انرژی شکاف نوار برخی از نیمه هادی‌ها در الکترولیت‌های آبی در pH=1 [۱۹].

اگرچه موادی با این خاصیت برای ایجاد سطوح فوق‌آبدوست قابل اعتماد می‌باشند اما باید اشاره کرد که توانایی فوق‌آبدوستی این سطوح با قرار گرفتن در مکان‌های تاریک برای مدت زمان مشخص، از بین خواهد رفت. همچنین باید افزود که موادی با این خاصیت از لحاظ تنوع محدود می‌باشند [۴].

۳-۱-۳ سطوح فوق‌آبدوست ناشی از بافت سطحی

اصلاح مورفولوژی سطح یکی دیگر از راه‌هایی است که می‌تواند برای ساخت سطوح فوق‌آبدوست مورد استفاده قرار گیرد. همانطور که قبلاً گفته شد با توجه به پیشنهاد ونزل، ترشوندگی سطوحی که دارای زاویه تماس تعادلی کمتر از ۹۰ درجه می‌باشند می‌تواند از طریق اصلاح بافت سطحی که شامل افزایش زبری و ایجاد تخلخل می‌باشد، افزایش یابد. در ترشوندگی ونزل مایع در ترک‌ها، شیارها و مناطق بازی (حفره) که زبری سطحی ایجاد می‌کند، جریان می‌یابد و باعث کاهش زاویه تماس می‌شود. به عبارتی مطابق با معادله ونزل، آبدوستی یک سطح آبدوست با افزایش زبری، افزایش می‌یابد زیرا با اعمال زبری مساحت سطح حقیقی افزایش می‌یابد. همچنین پوشش‌هایی با یک ساختار متخلخل سه بعدی پیوسته به دو دلیل باعث افزایش آبدوستی می‌شوند: اول، با ایجاد مساحت سطح حقیقی زیاد و دوم ایجاد خاصیت مویینگی و نفوذ آب در درون ساختار خود، که موجب گسترش و پهن شدن آب در سرتاسر سطح می‌شود [۱۵].

به طور کلی سطوح آبدوست و فوق‌آبدوست نمی‌توانند خواص خود را برای مدت زمان طولانی حفظ کنند چراکه انرژی آزاد

سطحی بالایی دارند و ذرات گرد و غبار و آلودگی‌ها به راحتی به چنین سطوحی می‌چسبند تا انرژی سطحی را کاهش دهند [۱۵]. اگرچه همانطور که گفته شد ایجاد زبری روی یک سطح آبدوست باعث افزایش آبدوستی از طریق ایجاد مساحت سطح حقیقی بزرگتر می‌شود، اما زبری سطح نمی‌تواند دوام و پایداری آبدوستی سطح را بهبود بخشد. با این حال، یک ساختار متخلخل که به عنوان یک توسعه سه بعدی از زبری در نظر گرفته می‌شود، می‌تواند آبدوستی و در نتیجه ضدمه‌گرفتگی سطح را که برای مدت زمان طولانی در معرض گرد و غبار و آلودگی قرار می‌گیرد، حفظ کند. این موضوع را می‌توان از دیدگاه انرژی مورد بررسی قرار داد. از آنجا که میزان آبدوستی سطح به وسیله زاویه تماس آب با زیر لایه مشخص می‌شود و زاویه تماس هم طبق معادله یانگ به انرژی آزاد سطح در مساحت ظاهری واحد بستگی دارد، ساختاری با یک مساحت سطح حقیقی بزرگ در مساحت سطح ظاهری واحد، می‌تواند یک انرژی آزاد سطحی بزرگ را حتی پس از آلوده شدن، حفظ کند. بنابراین سطوح متخلخل با یک مساحت سطح حقیقی بزرگ بر خلاف سطوحی مانند سطوح دنداندار با الگوی میکرو حتی پس از آلوده شدن می‌تواند فوق آبدوست باقی بماند [۲۰].

به نظر می‌رسد که روش‌ها و ساختارهای زیادی برای ایجاد و القای زبری سطح مناسب وجود دارد که نتیجه آن سطوح فوق آبدوست می‌باشد. برای مثال بافت لیتوگرافیکی و ایجاد تخلخل می‌تواند سطح را به سمت فوق آبدوست شدن گرایش دهد [۱۵]. برای نمونه کبکی^۱ و همکاران لایه نازک نانو متخلخل قابل کنترل به روش لایه به لایه از نانو ذرات سیلیکا تهیه نمودند که دارای زاویه تماس قطره آب با سطح کمتر از ۵ درجه و زمان پخش شدن ۰/۵ ثانیه بود. این زاویه تماس کوچک به نفوذ سریع آب به داخل شبکه‌ای از نانو تخلخل‌های سه بعدی نسبت داده شد [۱۳].

ذکر این مطلب جالب توجه است که چندین مطالعه بر روی تبدیل مواد حساس به نور مثل دی اکسید تیتانیوم به مواد فوق آبدوست بدون قرارگرفتن در معرض تابش نور فرابنفش و به وسیله ایجاد ساختار متخلخل انجام گرفته که با موفقیت روبه‌رو بوده است. زوربا^۲ و همکارانش سطح دی اکسید تیتانیوم متخلخل سلسله مراتبی که دارای فوق آبدوستی پایدار بدون نیاز به تابش نور فرابنفش بود را تهیه کردند [۲۱].

۳-۲- روش‌های ساخت سطوح فوق آبدوست

روش‌های زیادی به منظور ساخت سطوح فوق آبدوست وجود دارد که از جمله‌ی آنها می‌توان به روش سل-ژل و روش لایه به لایه^۳ اشاره نمود که از جمله محبوب‌ترین روش‌ها برای ساخت پوشش‌های معدنی به شمار می‌آیند. همچنین می‌توان به روش‌های الکتروشیمیایی، روش شیمیایی و هیدروترمال^۴، جدایش فاز، رسوب بخار^۵ و تکنیک پلاسما اشاره نمود [۴].

۴- کاربردهای پوشش‌های فوق آبدوست

۴-۱- خود تمیز شونده‌گی

یکی از کاربردهای پوشش‌های فوق آبدوست خود تمیز شونده‌گی می‌باشد که مکانیزم آن به صورت ذیل تشریح می‌شود: با توجه به چسبندگی زیاد بین قطره آب و سطح فوق آبدوست، قطره آب تمایل دارد که به زیر گرد و غبار، خاک و آلودگی‌های مایع نفوذ کند و اساساً به عنوان یک پل بین آلودگی‌ها و بستر عمل کند. به عبارت دیگر، آب یک لایه بین آلودگی‌ها و بستر تشکیل می‌دهد و یک سطح لغزشی را ایجاد می‌کند که تا حد زیادی چسبندگی بین آلودگی‌ها و بستر را کاهش می‌دهد و باعث جدا شدن آلودگی‌ها می‌شود [۱۵].

به نظر می‌رسد که مواد فتوکاتالیست فوق آبدوست از مکانیزم خود تمیز شونده‌گی متفاوتی بهره‌مند می‌باشند که برای دفع آلودگی‌های آلی موثرتر می‌باشد. زمانی که سطح مواد فتوکاتالیست مانند دی اکسید تیتانیوم نور فرابنفش را جذب می‌کند، از آب

¹ Cebeci

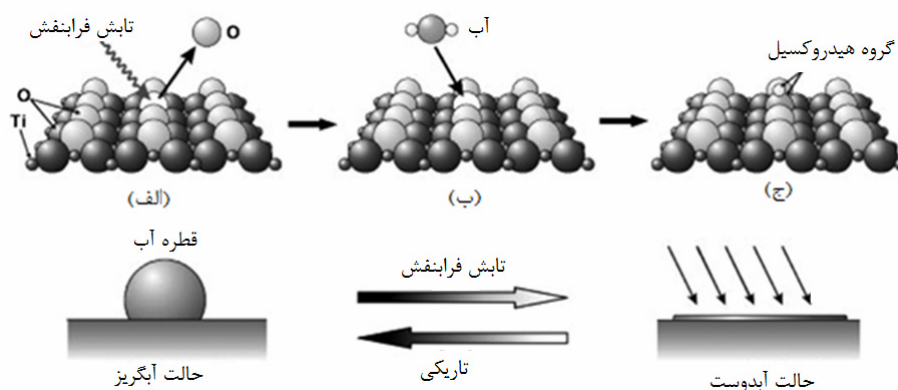
² Zorba

³ Layer-by-layer assembly

⁴ Chemical and hydrothermal method

⁵ Vapor deposition

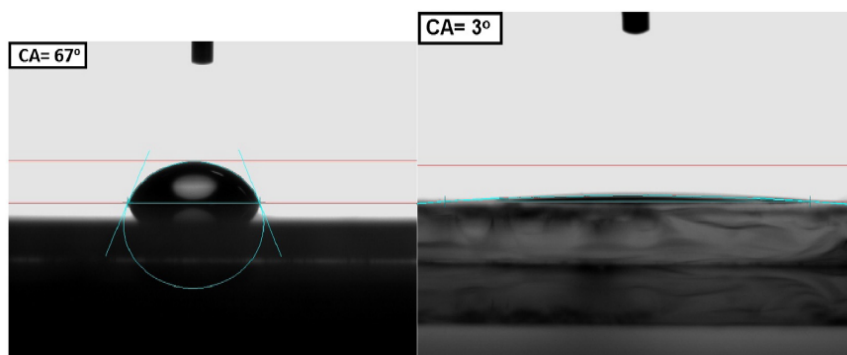
یا اکسیژن موجود در هوا، تشکیل اکسیژن فعال^۱ می‌دهند که به راحتی می‌تواند باعث تجزیه اکثر مواد آلی و باکتری‌ها شود (شکل ۱۱)(۲۲).



شکل ۱۱- مکانیسم فوق‌آبدوستی ناشی از تابش نور الف) ایجاد جای خالی اکسیژن روی سطح دی اکسید تیتانیوم در اثر تابش نور فرابنفش، ب) پیوند مولکول آب موجود در هوا با جای خالی ایجاد شده، ج) ایجاد گروه هیدروکسیل بر روی سطح و در نتیجه تشکیل لایه‌ای از آب، که به صورت شیمیایی جذب سطح شده است [۲۲].

۴-۲- ضدمه‌گرفتگی

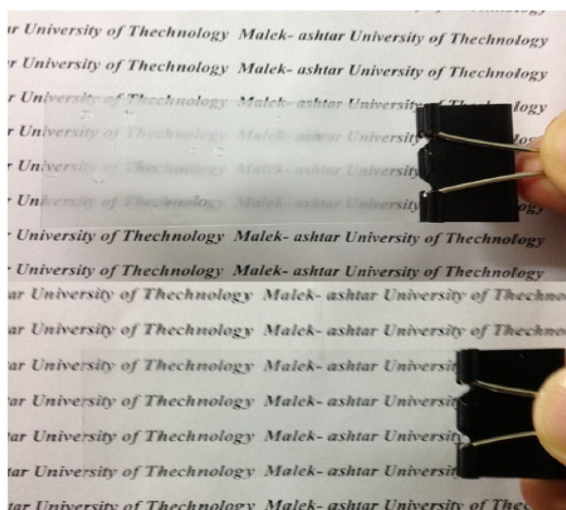
سطوح فوق‌آبدوست با بهره‌گیری از چسبندگی بالا و عملکرد مناسب تحت شرایط رطوبت بالا، به وسیله گسترش کامل بخار آب و تشکیل یک فیلم بسیار نازک و یکنواخت بر روی سطح، مانع از مه‌گرفتگی می‌شود. لایه نازک تشکیل شده باعث کاهش پراکندگی نور و حفظ شفافیت سطح می‌شود [۱۵]. اسحاقی^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۴ با استفاده از روش لایه به لایه پوشش نانو متخلخل سیلیکا بر روی زیرلایه شیشه‌ای به منظور بهبود خواص آبدوستی و ضدمه‌گرفتگی ایجاد نموده و خواص ساختاری، اپتیکی و آبدوستی آن را مورد بررسی قرار دادند [۲۳]. پوشش ایجاد شده در این تحقیق شامل دوازده لایه (PAA/PDDA-Silicate) می‌باشد که در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت کلسینه شده و شامل تخلخل‌هایی با ابعاد ۳۰ تا ۸۰ نانومتر می‌باشد. مطابق با شکل ۱۲ نتایج ارزیابی زاویه تماس نشان داد که زاویه تماس قطره با سطح از ۶۷° به ۳° کاهش یافته است. در ادامه عملکرد ضدمه‌گرفتگی پوشش فوق‌آبدوست با استفاده از یک آزمایش کیفی مورد بررسی قرار گرفت. در این ارزیابی نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۹- درجه سلسیوس سرد و سپس در معرض هوای مرطوب قرار گرفت. پوشش تحت این شرایط توانست شفافیت خود را حفظ کند (شکل ۱۳)(۲۳).



شکل ۱۲- زاویه تماس آب با سطح شیشه (سمت چپ) و سطح پوشش (سمت راست) [۲۳].

^۱ Activated oxygen

^۲ Eshaghi



شکل ۱۳- تصویر شیشه بدون پوشش (بالایی) و شیشه با پوشش ضدمه (پایینی) [۲۳].

استفاده از سطوح فوق آبدوست برای مقابله با مه‌گرفتگی کاربردهای فراوانی از جمله در آینه‌ها^۱، لنزها^۲، سلول‌های خورشیدی، شیشه‌های اتومبیل و غیره دارد [۱۵]. به طور کلی کاربردهای پوشش‌های ضدمه گسترده و متنوع است. در جدول ۱ به برخی از این کاربردها اشاره شده است.

جدول ۱- کاربردهای پوشش‌های فوق آبدوست ضدمه [۲۴]

کاربرد	مقوله
سطح داخلی پنجره‌ها، آینه دید عقب و شیشه جلوی وسیله نقلیه	وسایل نقلیه
لوازم سفر، ظروف آشپزخانه	تولیدات مصرفی
رنگ‌ها و پوشش‌های چند منظوره	رنگ
آینه‌های مورد استفاده در جاده	جاده‌ها
آینه‌های حمام	خانه‌ها
قفسه‌های شیشه‌ای جایخی یخچال	فروشگاه‌ها
مبدل‌های حرارتی برای دستگاه‌های تهویه مطبوع و تجهیزات عبور الکتریسته ولتاژ بالا	تجهیزات الکتریکی و الکترونیکی
عدسی نوری	تجهیزات اپتیکی

۵- نتیجه‌گیری

- در این مقاله به مطالعه پوشش‌های فوق آبدوست ضدمه، رویکردها و روش‌های ساخت و کاربرد این پوشش‌ها پرداخته شد. نتایج حاصل از این مطالعات به‌طور مختصر در زیر آورده شده‌اند.
- پوشش‌های فوق آبدوست به منظور ایجاد خاصیت ضدمه‌گرفتگی بر روی سطح تجهیزات اپتیکی و رفع مشکلات ناشی از آن طراحی و مورد استفاده قرار می‌گیرند.
 - خاصیت فوق آبدوستی پوشش‌ها، به ترکیب شیمیایی و مورفولوژی سطحی بستگی دارد.
 - با افزایش زبری و ایجاد تخلخل در پوشش، می‌توان خاصیت فوق آبدوستی و در نتیجه خاصیت ضدمه‌گرفتگی را بهبود بخشید.

¹ Mirror

² Lenses

- پایداری خاصیت فوق آبدوستی پوشش‌های حساس به نور در محیط‌های تاریک به وسیله ایجاد تخلخل در پوشش، افزایش می‌یابد.

مراجع

- [1] X. Liu, X. Du and J. He, Hierarchically Structured Porous Films of Silica Hollow Spheres via Layer-by-Layer Assembly and Their Superhydrophilic and Antifogging Properties, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2008) 305-309.
- [2] W. Shimizu, T. Matsumoto, S. H. Hosoo, H. Nagahira and Y. Murakami, Superhydrophilic Microporous Silica Coatings on polymer substrate, *Journal of the ceramic society of Japan* 115[11] (2007) 712-716.
- [3] B. Bhushan and Y. C. Jung, Wetting, Adhesion and Friction of Superhydrophobic and Hydrophilic leaves and Fabricated micro/nanopatterned surfaces, *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008) 1-24.
- [4] L. Zhang, N. Zhao and J. Xu, Fabrication and application of superhydrophilic surfaces: a review, *Journal of Adhesion Science and Technology* 28 (2014) 769-790.
- [5] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier and E. Rolley, Wetting and spreading, *Reviews of Modern Physics* 81 (2009) 739-805.
- [6] G. Kumar and K. N. Prabh, Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces, *Advances in Colloid and Interface Science* 133 (2007) 61-89.
- [7] K. Liu, X. Yao and L. Jiang, Recent developments in bio-inspired special wettability, *Chemical Society Reviews* 39 (2010) 3240-3255.
- [8] M.A. Mohamed, A. M. Abdullah and N. A. Younan, Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: a review, *Arabian journal of chemistry* (2014).
- [9] A. Marmur, Wetting on hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be, *Langmuir* 19 (2003) 8343-8348.
- [10] S. H. Kim, Fabrication of superhydrophobic surfaces, *Journal of Adhesion Science and technology* 22 (2008) 235-250.
- [11] B. Bhushan, Y. C. Jung and K. Koch, Micro-, nano- and hierarchical structures for super hydrophobicity, selfcleaning and low adhesion, *Philosophical Transactions* 367 (2009) 1631-1672.
- [12] J. Bico, U. Thiele and D. Que' re, Wetting of textured surfaces, *Colloids and Surfaces* 206 (2002) 41-46.
- [13] F. C. Cebeci, Zh. Wu, L. Zhai, R. E. Cohen, and M. F. Rubner, Nanoporosity-Driven Superhydrophilicity: A Means to Create Multifunctional Antifogging Coatings, *Langmuir* 22 (2006) 2856-2862.
- [14] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, Chikuni M, Kojima E, Kitamura A, Shimohigoshi M and Watanabe T. Light-induced amphiphilic surfaces *Nature* (1997) 388:431.
- [15] J. Zhang and S. J. Severtson, Fabrication and use of artificial superhydrophilic surfaces, *Journal of Adhesion Science and Technology* 28 (2014) 751-768.
- [16] K. Koch and W. Barthlott, Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials, *philosophical transactions of the royal society* 367 (2009) 1487-1509.
- [17] A. Eshaghi, M. Pakshir and R. Mozaffarinia, Photoinduced properties of nanocrystalline TiO₂ Sol-Gel derived thin films, *Bulletin of Materials Science* 33 (2010) 365-369.
- [18] A. Fujishima and X. Zhang, Titanium dioxide photocatalysis: Present situation and future approaches, *Comptes Rendus Chimie* 9 (2006) 750-760.
- [19] A. L. Linsebigler, G. Lu and J. T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chemical Reviews* 95 (1995) 735-758.
- [20] T. Fujima, E. Futakuchi, T. Tomita, Y. Orai and T. Sunaoshi, Hierarchical Nanoporous Glass with Antireflectivity and Superhydrophilicity by One-Pot Etching, *Langmuir* 30 (2014) 14494-14497.
- [21] V. Zorba, X. Chen and S. S. Mao, Superhydrophilic TiO₂ surface without photocatalytic activation, *Applied Physics Letters* 96 (2010) 093702-093703.
- [22] Y. Takata, S. Hidaka, M. Masuda and T. Ito, Pool boiling on a superhydrophilic surface, *International Journal of Energy Research* 27 (2003) 111-119.
- [23] A. Eshaghi and M. Mojab, Fabrication of antireflective antifogging nano-porous silica thin film on glass substrate by layer-by-layer assembly method, *Journal of Non-Crystalline Solids* 405 (2014) 148-152.
- [24] A. Fujishima, T. N. Rao and D. A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1-21.