



* mortezamesbahi@gmail.com

مهندس مرتضی مصباحی احمد،
نویسنده‌ی اول مقاله، دانشگاه
صنعتی مالک اشتر

بررسی اصول فوق آبریزی و خودتمیز شوندگی سطوح میکرو و نانو ساختار

مرتضی مصباحی احمد*، اکبر اسحاقی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان

چکیده: با الهام از پدیده فوق آبریزی و اثر خود تمیز شوندگی که در طبیعت وجود دارد، مانند برگ‌های نیلوفر آبی، قطرات آب به راحتی و با سرعت بالا روی چنین سطوحی غلت می‌خورند، همراه قطرات آبی که به سرعت غلت می‌خورند ذرات گرد و غبار و آلودگی از سطح برگ حذف می‌شوند. این پدیده که به اثر خودتمیز شوندگی معروف است در سال‌های اخیر مورد توجه محققین زیادی قرار گرفته است و تحقیقات گسترده‌ای روی این سطوح انجام شده است. سطوح فوق آبریز به عنوان سطوحی با دفع آب خیلی بالا تعریف شده است و با زاویه تماس آب بیشتر از ۱۵۰ درجه و زاویه لغزش کمتر از ۱۰ درجه مشخص می‌شود. تحقیقات انجام شده زیادی نشان می‌دهد که زبری مناسب و انرژی سطحی پایین دو خواص اساسی سطوح فوق آبریز است که نیاز به ترکیبی از تکنیک‌های طراحی پیشرفته و مواد دارد. این مقاله به معرفی نانو پوشش‌های فوق آبریز خودتمیز شونده پرداخته است. در ابتدا با تمرکز روی اصول پایه‌ای فوق آبریزی به مبانی اصلی مانند کشش سطحی و زاویه تماس و حالت‌های مختلف قرارگیری قطره آب روی سطح پرداخته شده است. پس از آن تاثیر پارامترهای مختلف سطح روی رفتار لغزشی سطوح فوق آبریز آورده شده است. همچنین در ادامه شرایط لازم برای رسیدن به حالت فوق آبریز بحث شده است. در پایان نیز به کاربردهای مختلف نانو پوشش‌های فوق آبریز خودتمیز شونده پرداخته شده است. اگر چه شرکت‌ها و مراکز تحقیقاتی مختلفی در سراسر جهان به تحقیق، توسعه و تولید پوشش‌های خودتمیز شونده مشغول هستند، اما در این زمینه هنوز هم چالش‌های فراوانی پیش روی محققین و تولید کنندگان وجود دارد.

کلمات کلیدی: خودتمیز شوندگی؛ فوق آبریزی؛ نانو ساختار.

۱- مقدمه

بسیاری از فن‌آوری‌های موجود در جهان امروز از طبیعت الهام گرفته شده است. فناوری خود تمیز شوندگی یکی از آنهاست. بسیاری از سطوح در طبیعت دارای خصوصیات خود تمیز شوندگی هستند، بال پروانه‌ها، برگ گیاهان و برگ نیلوفر آبی چند نمونه از آنها هستند [۱]. از آنجایی که پوشش‌های خودتمیز شونده کاربردهای زیادی در صنایع مختلف از جمله صنایع خودروسازی، صنایع نساجی، صنعت اپتیک، صنعت هوا و فضا، صنایع دریایی و در رنگ‌ها دارند در حال حاضر تحقیقات متعددی در سراسر جهان برای توسعه کارآمدی و دوام این نوع پوشش‌ها در شرایط محیطی مختلف در حال انجام است [۲-۷].

پوشش‌های خودتمیز شونده به طور کلی به دو دسته اصلی تقسیم می‌شوند: پوشش‌های آبریز و پوشش‌های آبدوست. سطوح آبدوست زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه و سطوح فوق آبدوست زاویه تماس کمتر از ۵ درجه دارند [۸]. در یک پوشش فوق آبدوست، هیچ قطره آبی روی سطح پوشش تشکیل نمی‌شود و به جای آن، فیلم نازک یکپارچه‌ای از آب روی سطح تشکیل می‌شود و این لایه یکنواخت باعث تمیز کردن سطح از خاک و آلودگی‌ها می‌شود. در پوشش‌های آبریز، قطرات آب روی سطوح از طریق لغزش، غلت یا ترکیبی از هر دو حرکت می‌کنند و در مسیر خود سطح را کاملاً تمیز می‌کنند. سطوحی که دارای زاویه تماس آب (CA) بیش از ۱۵۰ درجه و زاویه لغزش (SA) کمتر از ۵ است، به عنوان سطوح فوق آبریز شناخته می‌شود [۹-۱۲]. در این تحقیق به مبانی، فرایندها، مکانیزم‌ها و چالش‌های پیش روی نانو پوشش‌های فوق آبریز خودتمیز شونده پرداخته شده است.

تعداد مواد و روش‌هایی که بتوان پوشش فوق آبرگیز خودتمیزشونده تولید کرد به سرعت در حال رشد است. مانند فناوری نانو ساخت این سطوح می‌تواند هم از بالا به پایین و هم از پایین به بالا انجام شود. با الهام از سطوح فوق آبرگیز در طبیعت مانند برگ نیلوفر آبی، محققان تلاش بسیاری برای توسعه سطوح فوق آبرگیز که هم در مقیاس میکرو و هم در مقیاس نانو هستند اختصاص داده‌اند. با استفاده از معادلات ونزل و کیسی-باکستر و مدل‌های پیچیده تر محققان مجموعه‌ای از مسیرهای ساخت برای ایجاد سطوح فوق آبرگیز در مقیاس دوگانه در طیف گسترده‌ای از زیر لایه‌ها را گسترش داده‌اند. به عنوان مثال، پلیمرها، فلزات، چوب، شیشه و منسوجات از هر دو روش پایین به بالا و از بالا به پایین استفاده می‌شود که شامل پلاσμα، اچ شیمیایی، سل ژل، رسوب شیمیایی بخار، رسوب فیزیکی بخار، غوطه‌وری، اسپری و لیتوگرافی نوری می‌باشد [۱۳-۱۶]. برای انتخاب هر یک از روش‌های تولید نانو پوشش‌های فوق آبرگیز خودتمیزشونده باید به مواد مورد استفاده و همچنین به خواص مورد نظر، مانند استحکام مکانیکی، دوام محیطی، استحکام چسبندگی، شفافیت، خواص الکتریکی و همچنین به قیمت تمام شده توجه کرد. در روش‌های بالا به پایین به طور کلی می‌توان کنترل بسیار خوبی بر جزئیات ساختار سطح داشت، اما این روش‌ها اغلب گران هستند و از این رو آنها عمدتاً برای کارهای پژوهشی استفاده می‌شوند. روش‌های پایین به بالا ارزان‌تر هستند به همین دلیل پتانسیل بیشتری با وجود کنترل ضعیف جزئیات ساختار سطح در کاربردهای صنعتی دارند.

۲- اصول پایه‌ای فوق آبرگری

سطوح فوق آبرگیز توسط زاویه تماس بالای ۱۵۰ درجه و همچنین خاصیت دفع آب خیلی زیادی که دارند مشخص می‌شوند. این سطوح به دلیل کاربردهای بالقوه توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. از کاربردهای پوشش‌های فوق آبرگیز می‌توان به پنجره‌های خود تمیز شونده، پوشش‌های مقاوم به خوردگی، پوشاک مقاوم در برابر آب و پوشش‌های ضدیخ اشاره کرد. رشد زیاد تعداد مقالات منتشرشده در زمینه سطوح فوق آبرگیز در سال‌های اخیر این واقعیت را نشان می‌دهد. در این بخش به تئوری‌های پایه در رابطه با فوق آبرگری اشاره شده است.

۲-۱- کشش سطحی و زاویه تماس

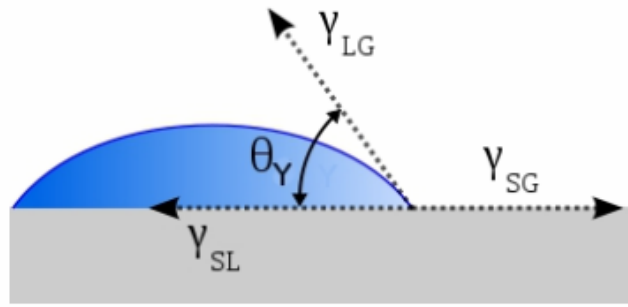
سطح هر ماده نسبت به بخش داخلی آن دارای انرژی اضافی است که ناشی از کسر بسیار بالای پیوندهای شکسته نسبت به اتم‌های داخلی ماده است. این انرژی اضافی که معمولاً به‌عنوان کشش سطحی "γ" نامیده می‌شود، کار مورد نیاز در واحد سطح برای افزایش مساحت سطح در فشار و دمای ثابت است. در واحد SI کشش سطحی، انرژی در واحد سطح (J/m^2) و یا نیرو در واحد طول (N/m) است [۱۷].

هنگامی که یک قطره آب در تماس با سطح از نظر شیمیایی همگن و صاف قرار گیرد، یک بخشی از فصل مشترک جامد-هوا با یک فصل مشترک جامد-مایع از همان منطقه جایگزین می‌شود. انرژی سیستم جامد-مایع-هوا توسط انرژی ارائه‌شده توسط معادله دپر^۱ کاهش می‌یابد [۱۸].

$$W_{SL} = \gamma SA + \gamma LA + \gamma SL \quad (1)$$

که در آن W_{SL} کار چسبندگی در واحد سطح است و γSA ، γLA و γSL به ترتیب، انرژی فصل مشترک جامد - هوا، مایع - هوا و جامد - مایع است. در مواردی که انرژی فصل مشترک جامد - مایع کمتر از انرژی فصل مشترک جامد - بخار باشد، قطره تمایل به پخش شدن خودبه‌خودی روی سطح را دارد. از طرف دیگر اگر انرژی فصل مشترک جامد-مایع بالاتر از انرژی فصل مشترک جامد - بخار باشد، پخش شدن خودبه‌خودی اتفاق نخواهد افتاد و در عوض قطره به شکل کروی خواهد شد. زاویه‌ای که مماس قطره با سطح در خط تماس سه فاز را تشکیل می‌دهد به‌عنوان زاویه تماس (CA) سیستم شناخته‌شده است (شکل ۱). بر روی یک سطح صاف و همگن از لحاظ شیمیایی، این زاویه تماس زاویه تماس یانگ^۲ نام دارد که معمولاً با θ_0 یا θ_0 نشان داده می‌شود.

¹ Dupre
² Young



شکل ۱- زاویه تماس θ_Y و تمام کشش‌های سطحی در یک سیستم شامل قطره آب ساکن روی یک سطح صاف [۱۸].

θ_Y را می‌توان با به حداقل رساندن کشش سطحی سه فصل مشترک سیستم تعیین کرد.

$$E_{tot} = \gamma LA(A_{LA} + A_{SL}) - W_{SL}A_{SL} \quad (2)$$

در اینجا A_{SL} و A_{LA} به ترتیب مساحت فصل مشترک مایع - هوا و جامد - مایع هستند. در حالت تعادل:

$$dE_{tot} = \gamma LA(dA_{LA} + dA_{SL}) - W_{SL}dA_{SL} = 0 \quad (3)$$

با استفاده از رابطه هندسی $dA_{LA}/dA_{SL} = \cos \theta_Y$ و ترکیب معادله ۱ و ۳ معادله شناخته‌شده یانگ برای زاویه تماس روی یک سطح صاف و از نظر شیمیایی همگن به دست می‌آید [۱۸]:

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma SA - \gamma SL}{\gamma LA} \quad (4)$$

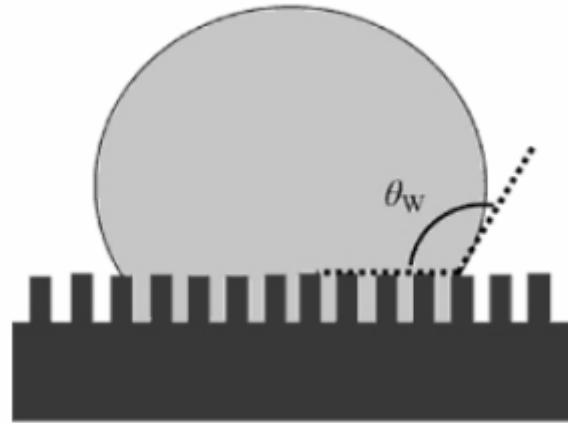
این معادله به ما می‌گوید که یک قطره مایع روی یک سطح وقتی که $\gamma SA - \gamma SL \geq \gamma LA (\cos \theta_Y \geq 1.0, \theta_Y = 0)$ باشد، پهن می‌شود. وقتی که $\gamma SA = \gamma SL (\cos \theta_Y = 0)$ باشد، تشکیل یک زاویه تماس 90° درجه می‌دهد و وقتی که $\gamma SA < \gamma SL (\cos \theta_Y < 0)$ باشد، تشکیل یک زاویه تماس بالاتر از 90° درجه می‌دهد.

سطوحی که انرژی فصل مشترک جامد-هوا (γSA) پایینی دارند معمولاً دارای تعداد کمی از گروه‌های سطحی قطبی هستند. زاویه تماس (CA) اغلب به‌عنوان یک اندازه‌گیری نسبی آبگریزی سطح استفاده می‌شود. زاویه تماس صفر درجه بدان معنی است که سطح کاملاً مرطوب می‌شود، درحالی‌که زاویه تماس 180° درجه بدان معنی است که سطح بدون چسبندگی است. به‌طور کلی در یک سطح هر چه کشش سطحی پایین‌تر (γSA) باشد، زاویه تماس (θ_Y) بالاتری دارد. سطوحی با زاویه تماس بزرگ‌تر از 90° درجه به‌عنوان سطح آبگریز طبقه‌بندی شده است، درحالی‌که سطوحی با زاویه تماس کمتر از 90° درجه، به‌عنوان سطح آبدوست شناخته می‌شود. این طبقه‌بندی حتی بیشتر است: وقتی زاویه تماس آب بزرگ‌تر از 150° درجه است، گفته می‌شود که سطح فوق آبگریز است. برخی از تعاریف فوق آبگریزی نیز، سطوحی با پسماند زاویه تماس کم (CAH) را بیان می‌کنند [۱۹].

بر روی سطوح تخت بالاترین زاویه تماس آب که می‌تواند به دست آید، $115^\circ - 120^\circ$ درجه (برای پلی تترا فلئورواتیلن یا سطوح آلی خاتمه یافته با فلئور) است به عبارت دیگر، شیمی سطح به تنهایی برای ایجاد سطوح فوق آبگریز کافی نیست. با این حال فوق آبگریزی را می‌توان با ترکیب یک ماده ذاتاً آبگریز و یک بافت یا زبری سطح مناسب به دست آورد [۲۰].

۲-۲- حالت ونزل

معادله یانگ وقتی که سطح تخت با یک سطح زبر جایگزین می‌شود نمی‌تواند به کار رود. در این موارد کشش سطحی تنها مشخصه مؤثر در ترشوندگی قطره آب نیست؛ زبری سطح نیز مؤثر است. بر روی یک سطح زبر، قطره آب رسوب داده‌شده از دو وضعیت اصلی برخوردار است که مربوط به دو حالت تعادلی مختلف قطره است [۲۱]. اولین احتمالی که برای قطره بحث خواهد شد، مطابقت با خطوط سطح جامد است که به‌عنوان "تر کردن" شیارهای سطح شناخته می‌شود. این حالت ونزل نامیده می‌شود. رابرت ونزل اصول این مدل را در سال ۱۹۳۶ مشخص کرده است [۲۲]. مدل شماتیکی دوبعدی در شکل ۲ نشان داده‌شده است که در آن زبری سطح متشکل از ستون‌های مربع به‌طور منظم چیده شده است.



شکل ۲- تصویر شماتیکی یک قطره در حالت ونزل [۲۳].

ونزل استدلال کرد اگر سطح زبر باشد، سطح تماس جامد - مایع واقعی در زیر قطره، بزرگتر از سطح صاف است. پس یک سطح ذاتاً آبدوست، زمانی که صاف است نسبت به زمانی که خشن است با سرعت کمتری خیس می‌شود. سطوحی که در آن انرژی فصل مشترک جامد-مایع بالاتر از انرژی فصل مشترک جامد-هوا است، ذاتاً دافع آب خواهند شد و حتی زمانی که سطح زبر می‌شود، سختتر خیس می‌شوند. شرط تعادل برای یک قطره آب در حالت ونزل برابر است با:

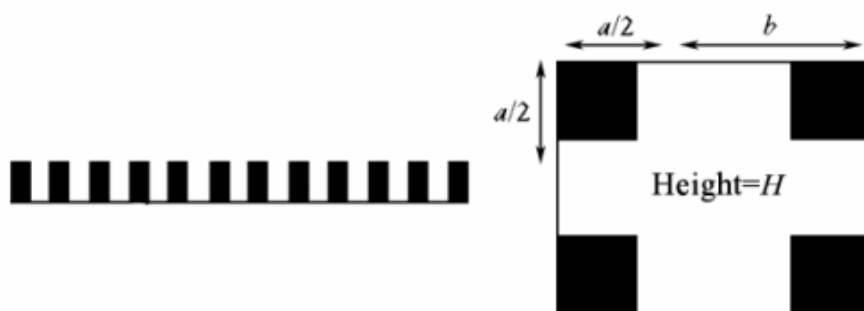
$$\cos \theta_w = R_f \cos \theta_Y \quad (5)$$

در اینجا، θ_w زاویه تماس ظاهری در حالت ونزل، θ_Y زاویه تماس یانگ برای یک سطح صاف همان ماده و R_f ، مشخصه‌ی زبری عبارت است از نسبت واقعی سطح جامد-مایع (ASL) به سطح صاف است. از این رو باید مقدار R_f بر روی یک سطح زبر بزرگتر از یک باشد.

یک سطح با زبری سطح متشکل از یک آرایه منظم از ستون‌هایی با سطح مقطع مربع به طول a ، فاصله بین ستونی b و ارتفاع H را در نظر بگیرید (شکل ۲ و شکل ۳). برای چنین سطحی زبری برابر است با $R_f = 1 + (4aH)/(a+b)^2$ معادله ونزل سپس می‌تواند به صورت زیر نوشته شود.

$$\cos \theta_w = \left(1 + \frac{4A}{a/H}\right) \cos \theta_Y \quad (6)$$

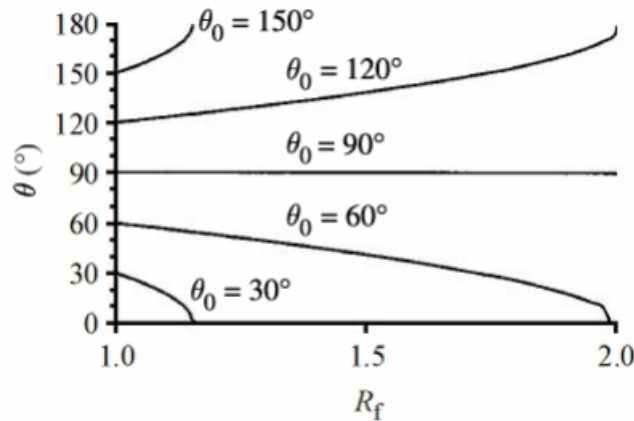
که در آن پارامتر A برابر است با $A = 1/((b/a)+1)^2$.



شکل ۳- مدل زبری روی یک سطح [۲۴]

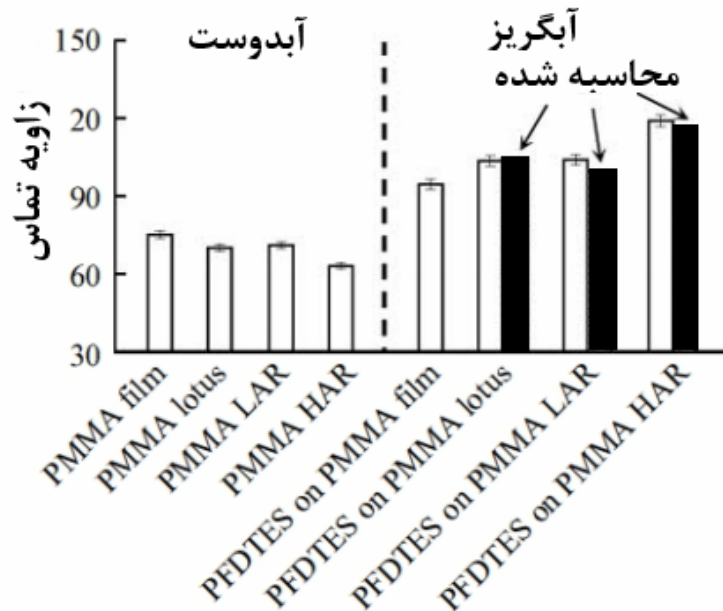
همان‌طور که در بالا نشان داده شد وقتی که قطره در حالت ونزل است رفتار سطح به صورت زیر است: اگر سطح ذاتاً آبدوست باشد ($\theta_Y < 90^\circ$) آبدوست تر خواهد شد، یعنی مقدار زاویه تماس کاهش خواهد یافت؛ اگر سطح ذاتاً آبگریز باشد ($\theta_Y > 90^\circ$) آبگریز تر خواهد شد، یعنی مقدار زاویه تماس افزایش خواهد یافت. برای یک سطح صاف $R_f = 1$ است. وابستگی زاویه تماس به فاکتور زبری به صورت شماتیک در شکل ۴ نشان داده شده است.

نمودار در شکل ۵ اندازه‌گیری زاویه تماس قطرات آب حدود ۵ میکرو لیتر رسوب داده‌شده روی سطوح آبدوست و آبگریز ساخته‌شده از پلی متیل متاکریلیت (PMMA) را نشان می‌دهد. PMMA یک نوع پلیمر است که دارای گروه‌های قطبی (آبدوست) بالانرژی سطحی بالا است؛ اما سطوح آبگریز توسط پوشش دهی یک تک لایه آبگریز از PFDTES^۱ ساخته‌شده است. علاوه بر فیلم‌های PMMA مسطح، سطوح نانو ساختار منظم با برآمدگی‌های^۲ با نسبت ابعادی ارتفاع به قطر کم و زیاد (LAR و HAR) با استفاده از لیتوگرافی نرم تهیه شده است و همچنین میکرو ساختار شبیه به برگ نیلوفر آبی با برآمدگی‌هایی با توزیع تصادفی (شکل ۶) ساخته شده است. این سطوح به ترتیب دارای فاکتور زبری ۲/۱، ۵/۶ و ۳/۲ نانومتر هستند [۲۵].



شکل ۴- مقادیر زاویه تماس برای زوایای تماس یانگ (θ_0) مختلف به‌عنوان تابع فاکتور زبری R_f مطابق مدل ونزل [۲۵].

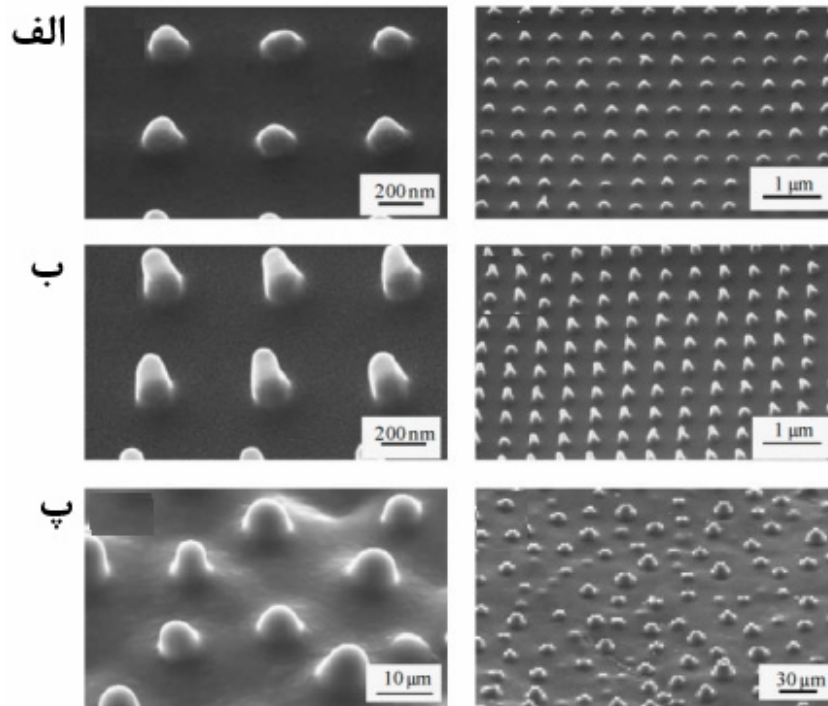
با افزایش فاکتور زبری زاویه تماس اندازه‌گیری شده برای سطوح آبدوست کاهش می‌یابد و برای سطوح آبگریز افزایش می‌یابد که دقیقاً همان چیزی است که مدل ونزل پیش‌بینی کرد. همچنین مقادیر محاسبه‌شده برای سه الگو سطوح آبگریز با استفاده از معادله ونزل با زاویه تماس صاف به‌عنوان θ_{F} نشان داده‌شده است. درحالی‌که مقدار اندازه‌گیری شده برای سطحی که شبیه نیلوفر آبی است با زبری میکرومتری تطابق خوبی با تئوری ونزل دارد. مقادیر اندازه‌گیری شده برای سطوح نانو ساختار تا حدودی بالاتر از انتظار است. این انحراف‌ها را می‌توان به تشکیل بسته‌های هوایی بین پستی‌وبلندی‌های سطح نسبت داد.



شکل ۵- زوایای تماس اندازه‌گیری شده روی سطوح آبدوست و آبگریز [۲۱]

¹ Perfluorodecyltriethoxysilane

² Asperities



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از (الف) سطح نانو الگو PMMA با نسبت ابعادی کم (LAR) در دو بزرگنمایی مختلف، (ب) سطح نانو الگو PMMA با نسبت ابعادی بالا (HRA) در دو بزرگنمایی مختلف و (پ) سطح PMMA با مدلی از ساختار برگ نیلوفر آبی [۲۵]

۲-۳- حالت کیسی-باکستر^۱

احتمال دوم برای قرارگیری قطره روی یک سطح زبر، حالت تعلیق در بالای برآمدگی‌های سطح می‌باشد که به صورت به دام افتادن هوا در حفره در زیر قطره می‌باشد. این وضعیت پس از سال ۱۹۴۴ که کیسی و باکستر تئوری آن را بیان کردن به عنوان حالت کیسی - باکستر شناخته شده است.

زمانی که یک قطره آب در یک سطح در حالت کیسی - باکستر به سکون می‌رسد (شکل ۷)، یک مساحت جامد-هوا با یک مساحت جامد-مایع جایگزین می‌شود. کیسی و باکستر f_1 و f_2 را به ترتیب به عنوان کسر مساحت مایع - جامد و مایع - هوا زیر قطره مشخص کردند ($f_1 + f_2 = 1$).

کیسی و باکستر مشاهده کردند که در فرایند پخش شدن یک قطره آب روی این سطح یک انرژی $f_1\gamma_{SA}$ در هنگام از بین رفتن فصل مشترک جامد-هوا به دست می‌آید در حالی که انرژی‌های $f_2\gamma_{LA}$ و $f_1\gamma_{LS}$ به ترتیب در تشکیل فصل مشترک‌های جدید جامد-مایع و مایع-هوا صرف می‌شود. بنابراین انرژی خالص شده در این فرایند برابر است با:

$$E_{net} = f_1(\gamma_{LS} - \gamma_{SA}) + f_2\gamma_{LA} \quad (7)$$

با جایگذاری معادله ۴ در معادله ۷ معادله زیر به دست می‌آید.

$$E_{net} = \gamma_{LA}(f_2 - f_1 \cos \theta_Y) \quad (8)$$

از این رو $\gamma_{LS} - \gamma_{SA}$ انرژی مصرف شده در تشکیل فصل مشترک جدید جامد-مایع بین یک قطره آب و یک سطح صاف است، همچنین معادله ۴ می‌تواند به صورت زیر نوشته شود.

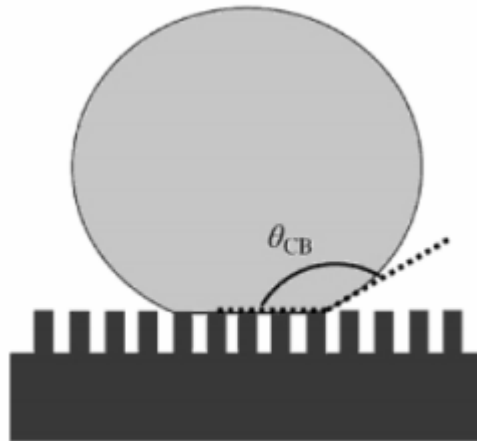
$$\cos \theta_Y = \frac{-E}{\gamma_{LA}} \quad (9)$$

¹ Cassie-Baxter

برای یک قطره در حالت کیسی-باکستر بر روی یک سطح زیر می‌توان از فرمول زیر استفاده کرد:

$$\cos \theta_{CB} = \frac{E_{net}}{\gamma LA} = f_1 \cos \theta_Y - f_2 \quad (10)$$

در اینجا، θ_{CB} زاویه تماس کیسی-باکستر است و θ_Y زاویه تماس ذاتی بر روی یک سطح صاف با شیمی سطح یکنواخت است مانند زاویه تماس یانگ. معادله ۱۰ به‌عنوان معادله کیسی-باکستر معروف است. همچنین می‌توان دید وقتی که هوا در شیارهای بین پستی‌وبلندی‌های سطح به دام نیفتاده باشد، یعنی $f_2=0$ باشد، معادله کیسی-باکستر به معادله ونزل (با فاکتور زبری f_1) تبدیل می‌شود.



شکل ۷- تصویر شماتیکی از یک قطره در حالت کیسی-باکستر [۲۳]

مدل کمی بیشتر پیچیده معادله کیسی-باکستر برابر است با:

$$\cos \theta_{CB} = r_f f_1 \cos \theta_Y - f_2 \quad (11)$$

این معادله وقتی که نوک ناهمواری‌های سطح به‌صورت گرد هستند به‌کاربرده می‌شوند. فاکتور جدید r_f مقدار زبری مساحت خیس شده را مشخص می‌کند (شکل ۸).

وقتی که یک قطره آب بر روی نوک پستی و بلندی‌های سطح قرار می‌گیرد کشش سطحی کاهش می‌یابد و این منجر به افزایش در زاویه تماس می‌شود. کسر بالای هوا-مایع (f_2) مساحت زیر قطره باعث افزایش زاویه تماس می‌شود، این با مدل کیسی-باکستر مطابقت دارد. این همچنین برای سطوحی که ذاتاً آبدوست هستند صحیح است.



شکل ۸- تصویر شماتیکی از یک قطره در حالت کیسی-باکستر که در آن پستی بلندی‌های سطح گرد هستند [۲۳].

مانند مدل ونزل مدل کیسی-باکستر برای توصیف ساختار ستونی سه‌بعدی می‌تواند اصلاح شود. با $f_1 = a^2 / (a+b)^2$ و $A = 1 / ((b/a) + 1)^2$ معادله اصلاح‌شده برابر است با:

$$\cos \theta_{CB} = A(1 + \cos \theta_Y) - 1 \quad (12)$$

این معادله نشان می‌دهد که ستون‌هایی با نسبت ابعادی بزرگ (به‌عنوان مثال، مقدار بالا از b/a برای ستون‌های ارتفاع ثابت H و زاویه تماس ذاتی θ_Y) برای رسیدن به زاویه تماس‌های بزرگ مفید است.

۲-۴- حالت مختلط

برای توضیح زاویه تماس آب در حالتی که با مدل ونزل و کیسی-باکستر مطابقت ندارد، حالت مختلط توسط ژانگ و همکارانش معرفی شد. این مدل برای یک حالت ترشوندگی مخلوط که در آن تنها بخشی از فصل مشترک هوا - آب قادر به رسیدن به پایین شیارهای بین پستی و بلندی‌های سطح است، ارائه شده است [۲۶]:

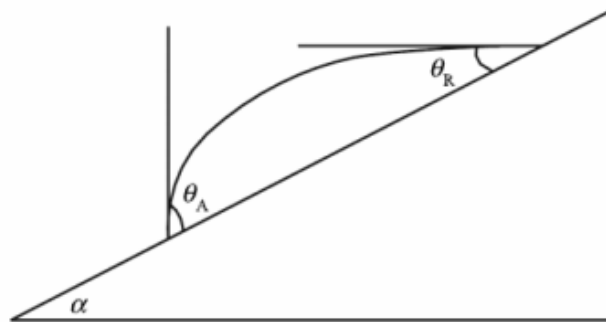
$$\cos \theta_M = X \cos \theta_w + (1 - X) \cos \theta_{CB} \quad (13)$$

در اینجا X بخشی از مساحتی است که به حالت ونزل گذر کرده است.

۳- رفتار لغزشی

۳-۱- پسماند زاویه تماس و زاویه شیب بحرانی

سطحی که بر روی آن یک قطره آب قرار دارد، وقتی که کج می‌شود، زاویه تماس آن در سمت سرایشی افزایش و در سمت سر بالایی کاهش می‌یابد. زاویه تماس در سمت سرایشی، زاویه تماس پیشروی (θ_A) نامیده می‌شود و زاویه تماس در سمت سر بالایی به عنوان زاویه تماس پسروی (θ_R) شناخته می‌شود (شکل ۹). وقتی که زاویه شیب به یک زاویه بحرانی می‌رسد، قطره نیروی چسبندگی خود را از دست می‌دهد و شروع به حرکت رو به پایین صفحه می‌کند. تفاوت بین θ_R و θ_A درست قبل از شروع حرکت قطره است و پسماند زاویه تماس (CAH) نامیده می‌شود [۲۴]. این مقدار یک اندازه از چگونگی "چسبندگی" سطح را ارائه می‌دهد.



شکل ۹- زاویه تماس پیشروی (θ_A) و پسروی (θ_R) توسط کج کردن سطح در زاویه بحرانی α به دست می‌آید [۲۴].

در پسماند زاویه تماس بالا، قطره آب به سطح آسان‌تر می‌چسبد، به این معنی است که یک سد انرژی بالاتر به صورت مقاومت در برابر جریان وجود دارد. زاویه شیب در شروع حرکت قطره زاویه بحرانی α نامیده می‌شود. رابطه (۱۴) بین زاویه شیب و پسماند زاویه تماس توسط فورمیدج^۵ در سال ۱۹۶۲ پیشنهاد شد: [۲۷]

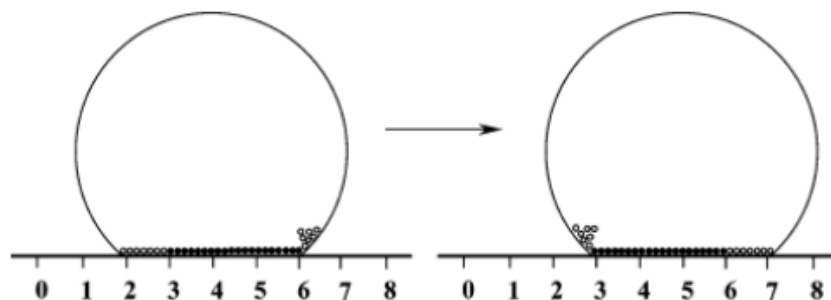
$$mg \frac{\sin \alpha}{w} = \gamma_{LV} (\cos \theta_R - \cos \theta_A) \quad (14)$$

در اینجا، m جرم قطره و w عرض یا پهنای قطره عمود بر جهت حرکت است.

قطرات آب می‌توانند روی سطح از طریق لغزش، غلت یا یک ترکیبی از اینها حرکت کنند. هنگامی که قطره غلت می‌خورد، تنها مولکول‌های سطحی آب است که در اطراف محیط سه فاز حرکت می‌کنند. اینها به صورت یک سطح جدید مرطوب در مقابل قطره یا یک سطح خشک که قبلاً توسط قطره خیس شده بود در پشت قطره هستند که توسط دایره‌های توخالی به آنها اشاره

¹ advancing
² receding
³ contact angle hysteresis
⁴ critical angle
⁵ Furmidge

شده است. این رفتار در شکل ۱۰ نشان داده شده است که به مکانیزم گسترش معروف است. این مکانیزم سازگار با شرایط مرزی بدون لغزش مکانیک سیالات است [۲۵]. این بدان معنی است که سد انرژی برای پیشروی بسیار پایین تر از پیشروی است. برای پیشروی، مولکول‌های جلوی قطره تنها نیاز به پایین آمدن دارند.



شکل ۱۰- یک قطره پخش شده از یک موقعیت به موقعیت دیگر. دایره‌های پررنگ مولکول‌های آب که در همان موقعیت در طول فرایند هستند را نشان می‌دهد [۲۸]

از سوی دیگر، برای پیشروی، مولکول‌های در قسمت عقب باید از سطح جدا شوند، تا جایی که نیاز به انرژی خیلی بیشتر باشد. اعتقاد بر این است که این عدم تعادل انرژی، پسماند زاویه تماس در حالت کیسی-باکستر را توضیح می‌دهد. این همچنین نشان می‌دهد که چرا قطرات در حالت کیسی-باکستر روی سطوح زبر دارای پسماند زاویه تماس کوچکتری نسبت به قطرات روی سطوح صاف هستند، زیرا در حالت کیسی-باکستر مساحت تماس جامد-مایع کوچک تر است و بنابراین سد انرژی برای پیشروی کمتر است. قطرات آب در حالت و نزل معمولاً دارای یک پسماند زاویه تماس بالایی هستند، که می‌تواند توسط قطرات آب به دام افتاده در بافت سطح توضیح داده شود. در نتیجه قطرات در حالت و نزل نسبت به حالت کیسی-باکستر خیلی بهتر به زیر لایه می‌چسبند. به طور کلی، با کاهش زبری سطح R_f ، پسماند زاویه تماس برای قطرات در حال و نزل کاهش خواهد یافت، در حالی که مقدار پسماند زاویه تماس کوچک‌تر می‌تواند برای قطرات در حالت کیسی-باکستر با به حداقل رساندن کسر فصل مشترک جامد-مایع به دست آید [۲۸].

برای سطوح دافع آب، نیاز به پسماند زاویه تماس و زاویه شیب کم است. در تئوری، اگر هیچ پسماند زاویه تماس وجود نداشته باشد قطره بدون اتلاف انرژی به محض این که سطح کمی کج شود غلت می‌خورد. با این حال، در عمل، همیشه اندکی پسماند ناشی از اصطکاک ایجاد شده توسط زبری و غیر یکنواختی^۱ سطح وجود دارد، اما با کنترل دقیق زبری در مقیاس میکرو و نانو امکان رسیدن به پسماند زاویه تماس به میزان کم ۱ درجه وجود دارد.

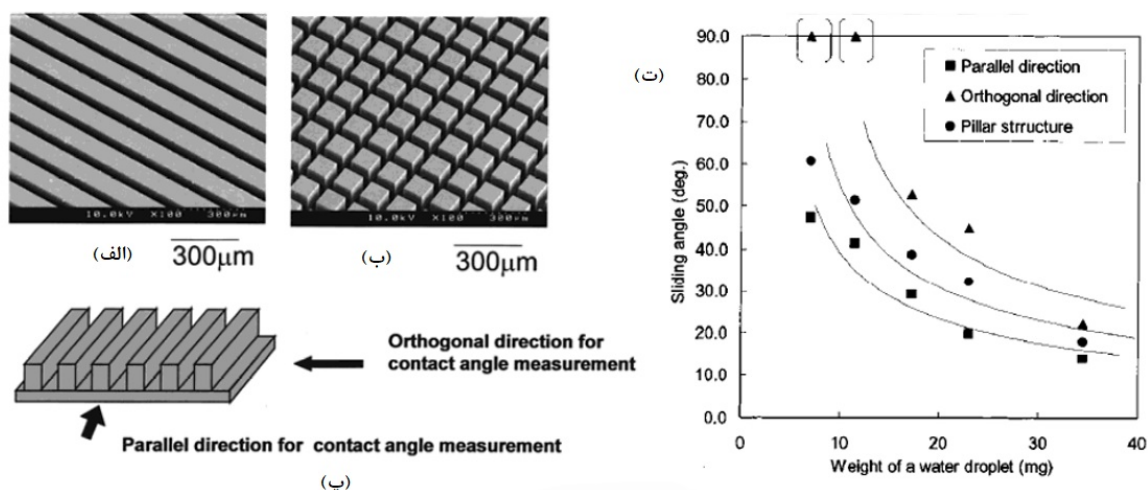
۳-۲- تاثیر جهت سطح بر روی رفتار لغزش

یوشیمیتسو و همکارانش [۲۹] بررسی کردند که چگونه جهت سطح در میکروساختار سطح، رفتار لغزشی قطرات آب را تحت تاثیر قرار می‌دهد. آنها سطوح مختلف آبگریز را توسط برش دادن ساختارهای ستون مانند روی سطوح سیلیکون آماده و سپس آنها را با فلئوئوروالکی سیلان^۲ پوشش‌دهی کردند. همان طور که انتظار می‌رفت زاویه شیب با افزایش ارتفاع ستون افزایش یافت. نتایج وقتی که رفتار لغزشی قطرات آب روی یک ساختار شیار یک بعدی با ساختار ستونی مانند مورد مقایسه قرار می‌گیرد جالب است، که در شکل ۱۱ (الف و ب) نشان داده شده است.

زاویه بحرانی شیب (یا زاویه لغزش) در جهت موازی در ساختار یک بعدی نسبت به ساختار ستونی کوچک‌تر اما در جهت قائم بزرگ‌تر بود. زاویه شیب با افزایش وزن قطرات آب هم روی سطح ستون مانند و هم روی سطح یک بعدی کاهش می‌یابد، همان طور که در شکل ۱۱(ت) نشان داده شده است.

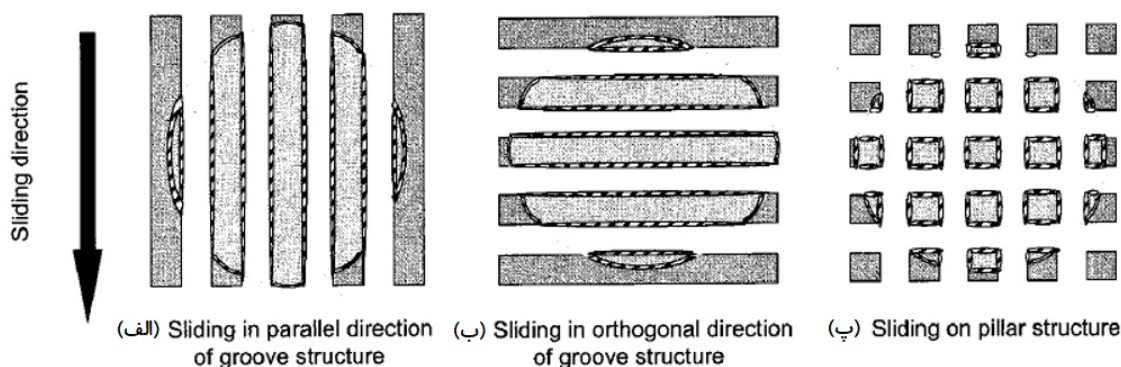
¹ heterogeneity

² fluoroalkylsilane



شکل ۱۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (الف) میکروساختار شیاری یک بعدی، (ب) یک ساختار ستون مانند با ابعاد ساختاری مشابه ساختار شیاری یک بعدی، (پ) تصویر شماتیکی از جهت لغزش در ساختار یک بعدی و (ت) زاویه لغزش به عنوان تابعی از وزن قطرات اندازه گیری شده روی ساختار ستونی و روی ساختار یک بعدی در دو جهت [۲۹]

به نظر می‌رسد که رفتار لغزشی به طول و پیوستگی خط تماس سه فاز روی سطح مربوط می‌شود، وقتی که آب در جهت موازی ساختار یک بعدی می‌لغزد، آن از یک شرایط خط تماس پیروی می‌کند. از سوی دیگر با چرخش ۹۰ درجه ای سطح، خط تماس ناپیوسته خواهد شد همان طور که در شکل ۱۲ نشان داده شده که سد انرژی برای حرکت در این جهت را افزایش می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهد که سطوح بر روی صفحه‌های کج ممکن است از یک طراحی ناهمسانگرد برای افزایش دفع آب خود بهره‌مند شوند.



شکل ۱۲- نمای بالا از خط تماس سه فاز روی یک سطح با ساختار شیاری یک بعدی (الف)، (ب) و یک ساختار ستونی (پ) [۲۹]

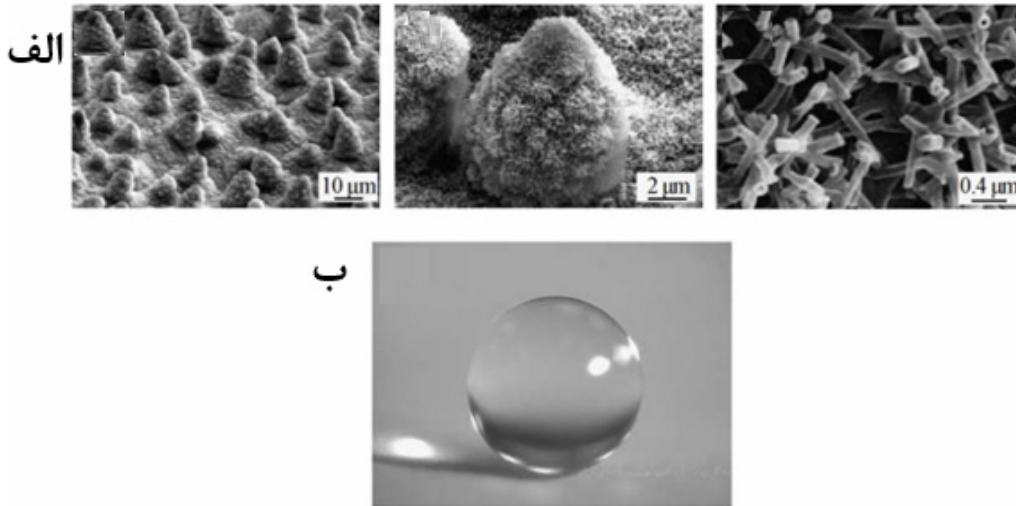
۴- شرایط لازم برای فوق آبگریزی

سطوح صاف بسیاری از مواد شناخته شده ذاتاً آبگریزی با زاویه تماس بالا را نشان می‌دهند، به عنوان مثال پلیمرهای حاوی فلوراید و رزین‌های سیلیکون [۲۱]. اما همان گونه که قبلاً ذکر شد، برای افزایش زاویه تماس بالاتر از ۱۲۰ درجه و به منظور کاهش پسماند زاویه تماس آنها به مقادیر بسیار کم، لازم است که زبری سطح معرفی شود. طبیعت در حال حاضر راه را هموار ساخته و ما را با بسیاری از مواد با خواص آبگریزی آشنا ساخته است.

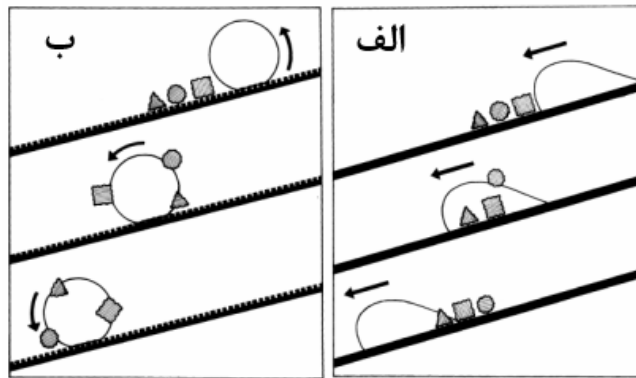
در میان موجودات در طبیعت که خواص دفع آب شدیدی دارند برگ نیلوفر آبی (لاله مردابی) که خاصیت خود تمیزشوندگی دارد جز معروف‌ترین آنها می‌باشد. نینهیس^۱ و بارتلات^۲ در سال ۱۹۹۷ توضیح دادند که چگونه برگ نیلوفر آبی فوق آبگریزی خود را مدیون سطحی با زبری در مقیاس دوگانه است. سطح شامل برآمدگی‌های میکرو تشکیل شده از اصطلاحاً سلول‌های اپیدرمی^۳ برآمده به علاوه برآمدگی‌های نانو شامل لوله‌های کم انرژی (آبگریز) است که در شکل ۱۳ نشان داده شده است [۳۰].

¹ Neinhuis
² Barthlott
³ epidermal

قطرات آب روی برگ نیلوفر آبی در حالت کیسی-باکستر هستند که به وضوح توسط اندازه گیری زاویه تماس استاتیکی بالای ۱۶۴ درجه نشان داده شده است. قطرات آب بر روی برگ نیلوفر آبی به شکل کروی هستند و به راحتی روی برگ که کمی شیب دار است، غلت می‌خورند بطوری که قطره آبی که به سمت پایین برگ غلت می‌خورد، تمایل به کشیدن گرد و غبار، حشرات و ذرات آلودگی همراه خود را دارد و پشت سر خود یک سطح تمیز و خشک به جا می‌گذارد (شکل ۱۴). حشرات آب پیمای^۱ برکه گونه‌های دیگری هستند که به طور قابل توجهی خواص فوق آبریزی را از خود نشان می‌دهند. آنها قادر به ایستادن و راه رفتن روی آب بدون شکستن لایه سطحی آب، حتی در باران سنگین و جریان‌های پرشتاب هستند.



شکل ۱۳- (الف) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح از یک برگ نیلوفر آبی در سه بزرگ‌نمایی. (ب) یک قطره آب ساکن روی سطح یک برگ نیلوفر آبی [۳۰].



شکل ۱۴- حرکت یک قطره آب به طرف پایین روی سطح شیب‌دار صاف (الف) و زبر (ب). بر روی سطح صاف، قطره ذرات را پخش می‌کند. بر روی سطح زبر، ذرات به سطح قطره آب می‌چسبند و به همان صورت به طرف پایین غلت می‌خورند و به‌طور کامل از روی سطح جدا می‌شوند [۳۵].

با بررسی دقیق این حشرات آب‌های شیرین یک ساختار سلسله مراتبی میکرو-نانو بر روی پاهای آنها مشاهده شده است که متشکل از نانوشیارهای سوار روی تارهای^۲ (موهای) کوچک میکرو است. میکرو ساختار و نانو ساختار در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به ترتیب در شکل ۱۵- (ب) و ۱۵ (پ) نشان داده شده است. این توپوگرافی در ترکیب با یک پوست موم آبریز، راز توانایی حشره آب پیمای برای مقاومت در برابر آب است.

نتیجه مشابهی می‌تواند پس از بررسی چند مواد فوق آبریز دیگر در طبیعت از جمله گیاهان، حشرات و حیوانات گرفته شد. بهترین دفع آب با ترکیبی از شیمی آبریز و یک توپوگرافی سلسله مراتبی که در آن یک بافت یا زبری نانو ساختار روی یک بافت یا زبری

¹ Gerris remigis
² microsetae

میکروساختار بدست آمده است [۳۱-۳۴]. زوایای تماس بزرگتر از ۱۵۰ درجه را می‌توان روی سطوحی شامل بافت، فقط در مقیاس میکرو یا فقط در مقیاس نانو القا کرد اما پسماند زاویه تماس (و زاویه بحرانی لغزش) در این موارد بسیار بزرگ (اغلب بالاتر از ۳۰ درجه) است. برای به دست آوردن یک سطح با زاویه پیشروی θ_A و پسروی θ_R بالاتر از ۱۵۰ درجه به علاوه پسماند زاویه تماس CAH کم، یک مجموعه ساختار سلسله مراتبی مانند شماتیکی که در شکل ۱۶ نشان داده شده است ضروری است [۲۴].

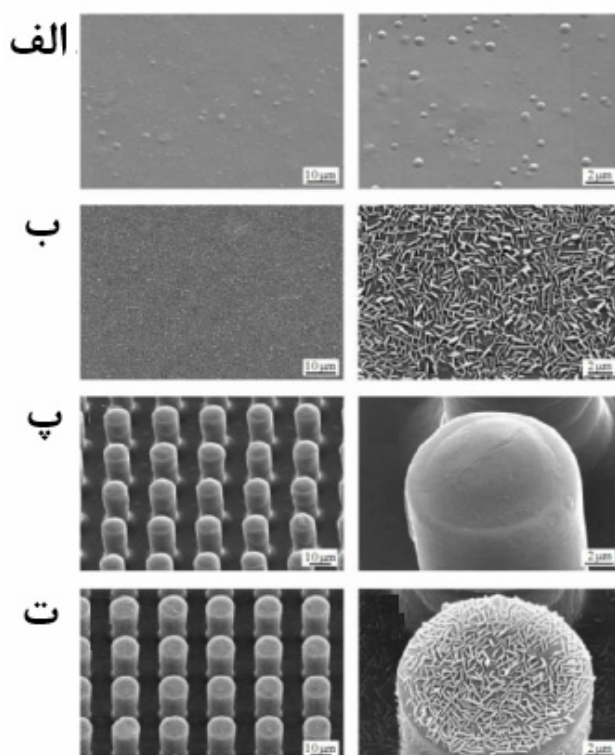


شکل ۱۵- (الف) حشره آب پیمای ایستاده بر روی آب. (ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پای یک حشره آب پیمای پوشش داده شده با موهایی با اندازه میکرو. (پ) تصویر میکروسکوپی از ساختار نانو شیار بر روی مو [۱].



شکل ۱۶- (الف) یک سطح ساده با بافت میکرو (ب) یک سطح با بافت سلسله مراتبی میکرو-نانو [۲۴]

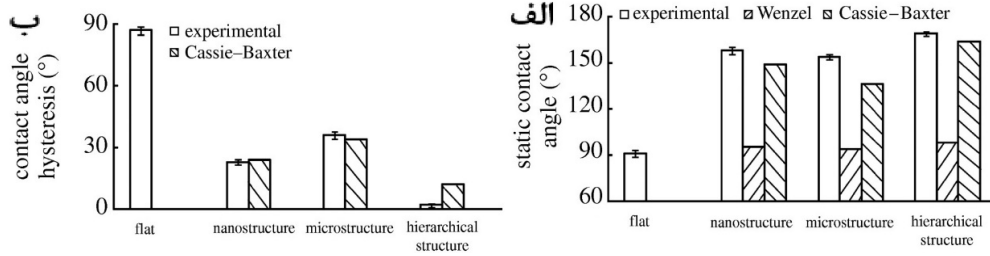
بوشان^۱ و همکاران [۳۰] سطوح صاف، نانو ساختار، میکرو ساختار و ساختار سلسله مراتبی پوشش داده شده با هگزاتریکانتین^۲ را ساخته‌اند و تأثیر ساختارهای مختلف روی زاویه تماس ایستایی و پسماند زاویه تماس را مورد مطالعه قرار دادند. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی این سطوح در شکل ۱۷ نشان داده شده است.



شکل ۱۷- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی در بزرگنمایی مختلف از (الف) سطح صاف، (ب) نانو ساختار، (پ) میکرو ساختار و (ت) ساختار سلسله مراتبی پوشش داده شده با هگزاتریکانتین [۳۰].

¹ Bhushan

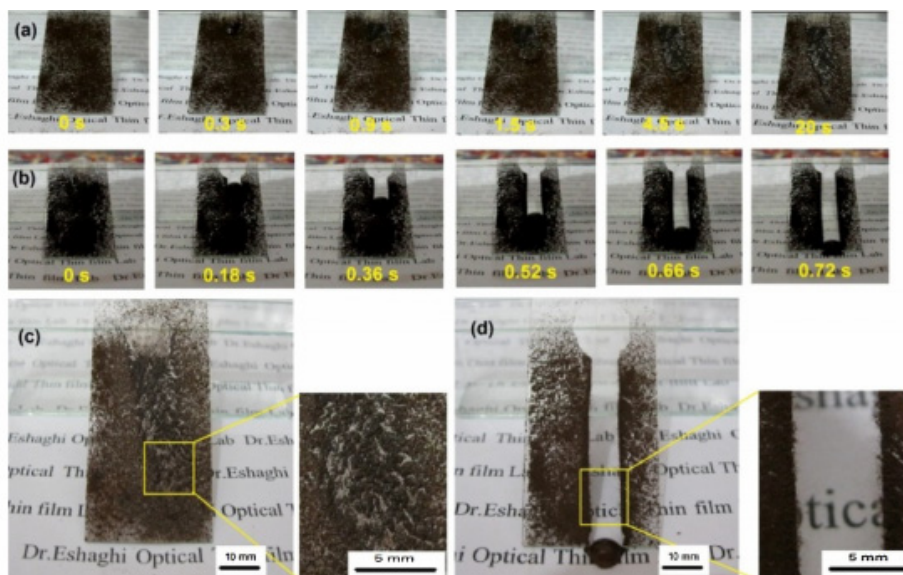
² N-hexatriacontane



شکل ۱۸- (الف) مقادیر اندازه‌گیری شده زاویه تماس و (ب) پسماند زاویه تماس بر روی چهار سطح مختلف. علاوه بر این مقادیر محاسبه شده با استفاده از هر دو معادله ونزل و کیسی-باکستر نشان داده شده است [۳۰]

۵- کاربرد پوشش‌های فوق آبریز خودتمیزشونده

پوشش‌های خود تمیزشونده کاربردهای زیادی در زمینه‌های متنوع پیدا کرده‌اند. زمینه‌های کاربردی بالقوه شامل صنایع نساجی (لباس‌های خود تمیزشونده)، صنایع خودرو سازی (شیشه جلو اتومبیل، بدنه و آینه خودرو)، صنعت اپتیک (دوربین‌ها، سنسورها، لنزها و تلسکوپ‌ها)، صنایع دریایی (حفاظت از خوردگی)، صنعت هوافضا (سطوح غیر چسبنده) و در رنگ‌ها (رنگ‌های بیرونی با خواص خود تمیزشونده) است. یکی از کاربردهای مهم پوشش‌های خودتمیزشونده در مازول‌های خورشیدی (پوشش‌های خود تمیز برای مازول‌های خورشیدی) است که به دلیل اهمیت آن در این بخش به این موضوع پرداخته شده است. شیشه‌های محافظ در صفحه‌های خورشیدی به‌منظور کاهش بازتاب با پوشش‌های ضد بازتاب پوشش داده می‌شوند. پوشش‌های ضد بازتاب روی شیشه می‌تواند بازتاب را کاهش دهد، اما عملکرد این پوشش‌ها به دلیل تجمع گردوغبار بر سطح صفحه‌های خورشیدی کاهش می‌یابد [۳۶]. علاوه بر این، تمام صفحه‌های خورشیدی تحت شرایط محیطی مانند برف و باران و گرد و خاک هستند. چرا که باید تحت شرایط محیط طبیعی در کاربردهای عملی به کار گیرند. به طور کلی به خوبی شناخته شده است که نور تابشی بر روی صفحه‌های خورشیدی هم از طریق بازتاب در فصل مشترک هوا/شیشه پوشش داده شده و هم از طریق پراکندگی یا جذب توسط گرد و خاک انباشته شده بر روی سطح از دست می‌رود. در حالی که پوشش‌های ضد بازتاب روی شیشه می‌تواند بازتاب را کاهش دهند، اما انباشته شدن گرد و خاک و آلودگی روی صفحه‌های خورشیدی یک چالش مهم است. تمیز کردن صفحه‌های خورشیدی از آلاینده‌ها برای حفظ بازده این دستگاه‌ها وقت‌گیر و گران است. صفحه‌های خورشیدی خود تمیز شونده برای غلبه بر این چالش‌ها یک راه حل مقرون به صرفه است [۳۷]. بر اساس اصول فوق آبریزی این امکان وجود دارد این چنین صفحه‌های خورشیدی خود تمیز شونده ایجاد شود [۳۸]. مصباحی احمد و همکارانش در سال ۲۰۱۸ عملکرد خودتمیزشوندگی پوشش ضدبازتاب و فوق آبریز TMMS لایه نشانی شده بر بستر شیشه را بررسی کردند [۳۹]. شکل ۱۹ نتیجه این آزمون را نشان می‌دهد.



شکل ۱۹- آزمون خودتمیزشوندگی برای (الف) شیشه بدون پوشش و (ب) شیشه با پوشش فوق آبریز به صورت تصاویر ثابت پشت سر هم. نتیجه نهایی آزمون خودتمیز شوندگی برای (پ) شیشه بدون پوشش و (ت) شیشه با پوشش خودتمیز شونده [۳۹]

همان طور که از شکل مشخص است، قطره آب روی سطح نمونه فوق آبریز به سادگی غلت می خورد. ذرات به سطح قطره آب می چسبند و به همان صورت به طرف پایین غلت می خورند و به طور کامل از روی سطح حذف می شوند. این نشان دهنده خودتمیز شونده فوق آبریز می باشد.

۶- نتیجه گیری

تمام تلاش های تحقیقاتی در چند سال اخیر، همانطور که در اینجا مشاهده شد، آمادگی خود را برای تقلید از طرح های عالی که طبیعت در طول میلیاردها سال بهبود بخشیده را نشان می دهد. سطح خودتمیز شونده روی برگ های طبیعی و بال های حشرات خاص برای دستیابی به خاصیت خودتمیز شونده گی و فوق آبریزی و سایر ویژگی های دیگر به محققان در سراسر جهان کمک می کند. در این تحقیق مشخص شد بهترین شرایط برای فوق آبریزی با ترکیبی از شیمی آبریز و یک توپوگرافی سلسله مراتبی میکرو-نانو که در آن یک بافت یا زبری نانوساختار روی یک بافت یا زبری میکروساختار قرار گرفته بدست آمده است. اگر چه پوشش های خودتمیز شونده طراحی شده توسط محققین مختلف مطابقت خوبی با هم تایان طبیعی خود دارند و تکنیک های تولید و مواد مورد استفاده در واقع به سمت سازگاری با محیط زیست و مقرون به صرفه بودن تبدیل شده است، اما چالش های زیادی پیش روی این محققین وجود دارد.

مراجع

- [1] X.-Q. Feng, X. Gao, Z. Wu, L. Jiang, Q.-S. Zheng, Superior water repellency of water strider legs with hierarchical structures: experiments and analysis. *Langmuir* 23 (2007) 4892-4896.
- [2] C. Cao, M. Ge, J. Huang, S. Li, S. Deng, S. Zhang, Z. Chen, K. Zhang, S. S. Al-Deyab, Y. Lai, Robust fluorine-free superhydrophobic PDMS-ormosil@ fabrics for highly effective self-cleaning and efficient oil-water separation. *Journal of Materials Chemistry A* 4 (2016) 12179-12187.
- [3] M. Cao, D. Guo, C. Yu, K. Li, M. Liu, L. Jiang, Water-repellent properties of superhydrophobic and lubricant-infused "slippery" surfaces: A brief study on the functions and applications. *ACS applied materials & interfaces* 8 (2015) 3615-3623.
- [4] M. Cheng, M. Song, H. Dong, F. Shi, Surface Adhesive Forces: A Metric Describing the Drag - Reducing Effects of Superhydrophobic Coatings. *Small* 11 (2015) 1665-1671.
- [5] T. Jiang, Z. Guo, W. Liu, Biomimetic superoleophobic surfaces: focusing on their fabrication and applications. *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 1811-1827.
- [6] S. Srinivasan, J.A. Kleingartner, J.B. Gilbert, R.E. Cohen, A.J. Milne, G.H. McKinley, Sustainable drag reduction in turbulent Taylor-Couette flows by depositing sprayable superhydrophobic surfaces. *Physical review letters* 114 (2015) 014501.
- [7] J. Zhang, A. Wang, S. Seeger, Nepenthes pitcher inspired anti-wetting silicone nanofilaments coatings: preparation, unique anti-wetting and self-cleaning behaviors. *Advanced Functional Materials* 24 (2014) 1074-1080.
- [8] G. Kumar, K.N. Prabhu, Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces. *Advances in colloid and interface science* 133 (2007) 61-89.
- [9] K. Liu, M. Cao, A. Fujishima, L. Jiang, Bio-inspired titanium dioxide materials with special wettability and their applications. *Chemical reviews* 114 (2014) 10044-10094.
- [10] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J.M. Mabry, S.A. Mazzella, G.C. Rutledge, G.H. McKinley, R.E. Cohen, Designing superoleophobic surfaces. *Science* 318 (2007) 1618-1622.
- [11] S. Wang, K. Liu, X. Yao, L. Jiang, Bioinspired surfaces with superwettability: new insight on theory, design, and applications. *Chemical reviews* 115 (2015) 8230-8293.
- [12] C.-H. Xue, Y.-R. Li, J.-L. Hou, Self-roughened superhydrophobic coatings for continuous oil-water separation. *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 10248-10253.
- [13] S. Li, J. Huang, M. Ge, C. Cao, S. Deng, S. Zhang, G. Chen, K. Zhang, S.S. Al - Deyab, Y. Lai, Robust flower - like TiO₂@ cotton fabrics with special wettability for effective self - cleaning and versatile oil/water separation. *Advanced Materials Interfaces* 2 (2015) 1500220.
- [14] Y. Lu, S. Sathasivam, J. Song, F. Chen, W. Xu, C.J. Carmalt, I.P. Parkin, Creating superhydrophobic mild steel surfaces for water proofing and oil-water separation. *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 11628-11634.
- [15] Y. Lu, S. Sathasivam, J. Song, C.R. Crick, C.J. Carmalt, I.P. Parkin, Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil. *Science* 347. (2015) 1132-1135.
- [16] Y. Si, Q. Fu, X. Wang, J. Zhu, Superelastic and superhydrophobic nanofiber-assembled cellular aerogels for effective separation of oil/water emulsions. *ACS nano* 9 (2015) 3791-3799.
- [17] E.C. R. Sharma, Discovery Publishing House, 2007.
- [18] B. He, N.A. Patankar, J. Lee, Multiple equilibrium droplet shapes and design criterion for rough

- hydrophobic surfaces. *Langmuir* 19 (2003) 4999-5003.
- [19] B. Bhushan, M. Nosonovsky, Scale effect in mechanical properties and tribology, *Nanotribology and Nanomechanics*, Springer, 2008, pp. 791-840.
- [20] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, A. Reisinger, *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves* AO, Springer, Jan, 2004.
- [21] S.H. Kim, Fabrication of superhydrophobic surfaces. *Journal of Adhesion Science and technology* 22 (2008) 235-250.
- [22] J.T. Hirvi, Wetting of nanogrooved polymer surfaces. *Langmuir* 23 (2007) 7724-7729.
- [23] R.N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry* 28 (1936) 988-994.
- [24] L. Jiang, L. Feng, *Bioinspired intelligent nanostructured interfacial materials*, World Scientific, 2010.
- [25] A. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday society* 40 (1944) 546-551.
- [26] Q.-S. Zheng, Y. Yu, Z.-H. Zhao, Effects of hydraulic pressure on the stability and transition of wetting modes of superhydrophobic surfaces. *Langmuir* 21 (2005) 12207-12212.
- [27] C. Furmidge, Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. *Journal of colloid science* 17 (1962) 309-324.
- [28] L. Gao, T.J. McCarthy, Wetting 101°. *Langmuir* 25 (2009) 14105-14115.
- [29] Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets. *Langmuir* 18 (2002) 5818-5822.
- [30] B. Bhushan, Y.C. Jung, K. Koch, Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 367 (2009) 1631-1672.
- [31] Z. Cheng, R. Hou, Y. Du, H. Lai, K. Fu, N. Zhang, K. Sun, Designing heterogeneous chemical composition on hierarchical structured copper substrates for the fabrication of superhydrophobic surfaces with controlled adhesion. *ACS applied materials & interfaces* 5 (2013) 8753-8760.
- [32] Y. Lai, J. Huang, Z. Cui, M. Ge, K.Q. Zhang, Z. Chen, L. Chi, Recent Advances in TiO₂-Based Nanostructured Surfaces with Controllable Wettability and Adhesion. *Small* 12 (2016) 2203-2224.
- [33] S. Li, J. Huang, Z. Chen, A review on special wettability textiles: theoretical models, fabrication technologies and multifunctional applications. *Journal of Materials Chemistry A* 5 (2017) 31-55.
- [34] L. Xu, D. Zhu, X. Lu, Q. Lu, Transparent, thermally and mechanically stable superhydrophobic coating prepared by an electrochemical template strategy. *Journal of Materials Chemistry* .(2015) 3801-3807.
- [35] W. Barthlott, C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta* 202 (1997) 1-8.
- [36] J. Son, S. Kundu, L.K. Verma, M. Sakhuja, A.J. Danner, C.S. Bhatia, H. Yang, A practical superhydrophilic self cleaning and antireflective surface for outdoor photovoltaic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 98 (2012) 46-51.
- [37] A.A. Hegazy, Effect of dust accumulation on solar transmittance through glass covers of plate-type collectors. *Renewable energy* 22 (2001) 525-540.
- [38] Y.-B. Park, H. Im, M. Im, Y.-K. Choi, Self-cleaning effect of highly water-repellent microshell structures for solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 633-636.
- [39] M. Mesbahi. Ahmad, A. Eshaghi, Fabrication of antireflective superhydrophobic thin film based on the TMMS with self-cleaning and anti-icing properties. *Progress in Organic Coatings* 122 (2018) 199-206.