

بررسی اثر پلی اتیلن گلیکول بر رفتار ترشوندگی سطوح آبگریز ZnO تهیه شده به روش رسوب دهی حمام شیمیایی

المیرا ولایی و رضا نوروزیگی*

دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۲/۲۴ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۶/۰۶)

چکیده - در این تحقیق، سطح فوق آبگریز ZnO به روش رسوب دهی حمام شیمیایی بر توری از جنس فولاد زنگ نزن به صورت تک مرحله ای و بدون اصلاح سطح تهیه شده و تأثیر اضافه کردن پلی اتیلن گلیکول به عنوان افزودنی آلی و همچنین نوع ماده بازی بر مورفولوژی و به تبع آن خواص ترشوندگی سطح مورد بررسی قرار گرفته است. برای ارزیابی نمونه سنتز شده از آنالیزهای پراش سنچ پرتو ایکس، زبری سنچ سوزنی، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی، طیفسنجی مادون قرمز و میکرو رامان استفاده شد. مطالعه میکروساختار نمونه های ساخته شده نشان داد که اضافه کردن پلی اتیلن گلیکول منجر به تشکیل لایه یکنواخت و متراکم از میله های ZnO شاخه دار با متوسط طول ۱/۵ میکرومتر و قطر ۹۵ نانومتر بر سطح زیر لایه شده است. بررسی نتایج ترشوندگی سطح تأیید کرد نمونه ساخته شده با هگزامتیلن تترا آمین و در حضور ۰/۰۵ میلی مولار پلی اتیلن گلیکول با ساختار میکرو-نانو درختسان شاخه دار با زاویه تماس 158.2 ± 1.5 درجه و پس ماند زاویه تماس ۳/۵ درجه بهترین رفتار فوق آبگریزی را داشته است. سطوح تهیه شده همچنین از پایداری شیمیایی بسیار خوب در محدوده pH، چهار تا هشت برخوردار هستند.

واژه های کلیدی: روش رسوب دهی حمام شیمیایی، سطح فوق آبگریز، پلی اتیلن گلیکول، زاویه تماس استاتیک، پایداری شیمیایی.

Evaluation of the Effect of Polyethylene Glycol Addition on the Wetting Properties of ZnO Superhydrophobic Surfaces Prepared via Chemical Bath Deposition Method

E. Velayi and R. Norouzbeigi*

School of Chemical Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

Abstract: A superhydrophobic ZnO surface was prepared on the stainless steel mesh by a one-step chemical bath deposition method without chemical post-treatment. The effect of adding polyethylene glycol 6000 (PEG 6000) as an organic additive and the type of the alkaline agent were investigated on the morphological and wettability properties of ZnO surfaces. The prepared surfaces were characterized by X-ray Diffraction (XRD), stylus profilometer, Scanning Electron Microscope (SEM), Fourier Transform Infrared (FTIR) and Raman Spectrometer. The microstructure studies showed that the addition of PEG led to formation of densely branched and uniform ZnO rods with a length of 1.5 μm and a diameter of about 95 nm on the substrate. The surface wettability studies confirmed that the sample prepared in the presence of hexamethylenetetramine (HMTA) and 0.05 mM PEG with branched tree-like micro/nanostructure exhibited excellent superhydrophobic properties with the water contact angle (WCA) of $158.2 \pm 1.5^\circ$ and contact angle hysteresis (CAH) of 3.5°. In addition, the superhydrophobic showed good

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: norouzbeigi@iust.ac.ir

chemical stability in the pH range of 4 to 8.

Keywords: Chemical bath deposition method, Superhydrophobic surface, Polyethylene glycol, Static water contact angle, Chemical stability.

فهرست علائم

زاویه تماس استاتیک (درجه)	WCA	کسر اشغال شده سطح با قطره آب	f_1
میانگین زبری سطح (میکرومتر)	Ra	کسر اشغال شده سطح با هوا	f_2
میانگین بلندترین ارتفاع‌های زبری (میکرومتر)	Rz	انحراف معیار مقادیر اندازه‌گیری شده (درجه)	STD

۱- مقدمه

سطح مطرح است که شاخص بسیار مهمی برای ارزیابی ویژگی ترنشوندگی سطح محسوب می‌شود [۱۲]. در حالت کلی اگر میزان زاویه تماس استاتیک قطره آب و پسماند زاویه تماس آن بر یک سطح به ترتیب بالاتر از 150° درجه و کمتر از 10° درجه باشد، آن سطح به عنوان یک سطح فوق آبگریز در نظر گرفته می‌شود [۱۳ و ۱۴]. پارامتر مهم دیگری که برای ارزیابی یکنواختی، کیفیت پوشش نهایی و همچنین یکدست بودن خواص ترنشوندگی سطح اهمیت دارد، انحراف معیار مقادیر زاویه تماس‌های اندازه گرفته شده در نقاط مختلف سطح است [۱۵]. به این ترتیب هر چقدر میزان این انحراف معیار کمتر باشد، سطح یکدست‌تر است و راندام پوشش‌دهی و عملکرد بهتری در کاربردهای بعدی خواهد داشت.

به صورت کلی با لایه نشانی اکسیدهای فلزی مثل ZnO بر سطوح صاف می‌توان به سطوحی با خواص آب‌دوستی بیشتر دست یافت [۷]. البته با تغییر مورفولوژی و ایجاد سطوح زبر و به دنبال آن اصلاح سطح به کمک مواد با انرژی سطحی پایین می‌توان سطوح نانو ساختار آبگریز ZnO را تهیه کرد. تاکنون روش‌های مختلفی از جمله سل-ژل، هیدروترمال، روش لایه به لایه، رسوب‌دهی حمام شیمیایی و... برای تهیه پوشش‌های نانو ساختار ZnO با گستره وسیعی از مورفولوژی‌های مختلف مثل نانومیله، نانوسیم، نانوسوزن، نانوصفحه مورد استفاده قرار گرفته است [۱۶-۱۸]. در اغلب این تحقیقات بعد از لایه نشانی میکرو- نانومیله‌های ZnO بر زیرلایه، سطح همچنان خواص

کاربرد گسترده سطوح آبگریز از جمله به عنوان خود تمیز شونده در تولید محصولات ضد لک، ضد خوردگی، ضد سایش، ضد یخ‌زدگی، ضد اصطکاک و... در سال‌های اخیر توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است [۱ و ۲]. در همین راستا مطالعه رفتار ترنشوندگی نانو ساختارهای مواد مختلف از جمله TiO_2 , ZnO, Al_2O_3 و... بیش از پیش مورد توجه بوده است [۳-۶]. در بین این مواد ZnO، به عنوان ماده‌ای مناسب برای کاربردهای فوق آبگریزی در تجهیزات نورسیالی^۱ و فیلترهای جدا کننده آب و نفت به علت دارا بودن خواص آب‌دوستی القا شده با نور و تغییر ترنشوندگی آن در اثر قرار گرفتن در معرض نور بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است [۷]. علاوه بر آن ZnO با توجه به گاف انرژی پهن، خواص پیزوالکتریک و الکترونیک نوری برای کاربردهای مختلف از جمله حسگرهای شیمیایی و زیستی، آشکارساز نور فرابنفش، سلول‌های خورشیدی و پوشش‌های ضد سایش و مقاوم مورد توجه است [۸ و ۹].

ترنشوندگی یکی از ویژگی‌های اساسی سطوح جامد است که میزان تمایل سیال را به چسبیدن بر سطح نشان می‌دهد و به ترکیب شیمیایی و ساختار هندسی سطوح بستگی دارد [۱۰ و ۱۱]. پارامترهای قابل اندازه‌گیری برای تعیین رفتار ترنشوندگی سطوح، زاویه تماس استاتیک و پسماند زاویه تماس است. پسماند زاویه تماس به عنوان معیاری از چسبندگی قطره آب بر

آب دوستی نشان داده است که بعد از آن مرحله اصلاح سطح با مواد فلئوئوروپلیمری، ترکیبات سیلانی و اسیدهای چرب با انرژی سطحی پایین جهت دستیابی به خاصیت فوق آبریزی مورد نیاز بوده است [۱۹-۲۱]. با توجه به اینکه بسیاری از مواد اصلاح کننده گران قیمت، سمی و مضر بوده و مقاومت شیمیایی و پایداری بسیار پایین در برابر برخی از مایعات از قبیل حلال‌های آلی، محیط‌های خورنده و اسیدی و بازی دارند [۲۲]، ساخت این سطوح بدون نیاز به مرحله اصلاح شیمیایی سطح به عنوان چالش مهمی در این زمینه مطرح بوده و تحقیقات در این باره از سال ۲۰۰۴ میلادی شروع شده است. در همین راستا فنگ و همکاران با استفاده از روش دو مرحله‌ای، فیلم‌های ZnO نانومیله‌ای را بر شیشه پوشش‌دهی کردند که به علت انرژی سطحی پایین صفحه (۰۰۱) و همچنین مورفولوژی فیلم تشکیل شده، سطح مورد نظر بعد از قرارگیری به مدت دو هفته در یک محیط تاریک، خواص فوق آبریزی داشته است [۲۳]. بررسی‌های محققان نشان داده است که رفتار آب دوستی سطح ZnO به علت گروه‌های هیدروکسیل سطحی و وجود نواقص اکسیژن^۲ است [۲۳-۲۷]. این عوامل ناپایدار هستند و به مرور زمان طی نگهداری در محیط تاریک با مولکول‌های اکسیژن جایگزین می‌شوند که منجر به تغییر رفتار ترشوندگی به حالت آبریزی می‌شود. علاوه بر آن جذب ترکیبات فرار آلی موجود در هوا (به عنوان مثال آلکن‌ها، آلکان‌ها، آروماتیک‌ها و الکل‌ها) بر سطح ZnO فعال عامل دیگر آبریزی سطح ZnO با گذشت زمان بیان شده است. در واقع جذب هیدروکربن‌ها، انرژی آزاد سطح را کاهش داده و سبب افزایش خاصیت آبریزی می‌شود [۲۸ و ۲۹]. گرامیکو و همکاران بیان کردند که جذب گونه‌های کربنی بر سطح نمونه‌های اکسید روی پیرسازی شده^۳ سبب غیرفعال شدن گروه‌های هیدروکسیل سطحی می‌شود [۳۰]. در صورتی که برای نمونه‌های سنتز شده بدون فرایند پیرسازی عامل کلیدی برای رفتار ترشوندگی سطح مربوط به گروه‌های هیدروکسیل سطحی است و گروه‌های هیدروکسیل بیشتر سبب تقویت رفتار

آب دوستی سطح شده و حالت بالعکس منجر به رفتار آبریزی سطح می‌شود. تحقیقات مشابه دیگری در خصوص تهیه پوشش‌های فوق آبریز با کنترل هم‌زمان انرژی سطح و ساختار هندسی آن با کنترل مورفولوژی صورت پذیرفته است که از آن جمله می‌توان به پوشش فوق آبریز SnO_۲ با مورفولوژی نانومتری گلسان حاوی گلبرگ‌های نانومتخلخل بر زیر لایه تیتانیم که از فرایند اکسیداسیون حرارتی برای کنترل ساختار آن استفاده شده است، اشاره کرد [۲].

اگرچه تاکنون تحقیقات زیادی در خصوص تهیه سطوح فوق آبریز ZnO به صورت دو مرحله‌ای صورت گرفته است اما اثر افزودنی‌های آلی^۴ بر مورفولوژی و خواص ترشوندگی این سطوح به ویژه برای نمونه‌های آبریز ساخته شده فقط با کنترل مورفولوژی و بدون مرحله اصلاح سطح مورد مطالعه قرار نگرفته است. هدف از انجام این پژوهش ساخت سطوح فوق آبریز ZnO با ساختار سلسه مراتبی بر توری زنگ‌نزن ۳۰۴ به صورت تک مرحله‌ای و بدون اصلاح سطح، مطالعه تأثیر حضور پلی اتیلن گلایکول^۵ (جرم مولکولی ۶۰۰۰) در مرحله سنتز بر مورفولوژی و به تبع آن پارامترهای ترشوندگی سطح از جمله زاویه تماس استاتیک، پسماند زاویه تماس و یکنواختی پوشش نهایی است، همچنین چگونگی تأثیر ماده بازی به عنوان عامل تشکیل دهنده کمپلکس در روش رسوب‌دهی حمام شیمیایی بر مورفولوژی سطح و رفتار ترشوندگی آن مورد بررسی قرار می‌گیرد. بررسی حضور افزودنی آلی پلی اتیلن گلایکول بر پارامترهای ترشوندگی (زاویه تماس استاتیک و انحراف معیار مقادیر زاویه تماس)، بررسی استفاده از آمونیاک به عنوان عامل بازی علاوه بر هگزامین (به عنوان عامل بازی) و همچنین ارزیابی عملکرد آبریزی سطح از جمله نوآوری‌های این تحقیق محسوب می‌شوند.

۲- مواد و روش تحقیق

در جدول (۱) تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در تهیه سطح

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۶، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۶

جدول ۱- مواد اولیه مورد استفاده برای سنتز سطح نانو ساختار اکسید روی

ردیف	نام ماده	علائم شیمیایی	میزان مصرف	شرکت سازنده
۱	نیترات روی ۶ آبه	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	۱۰۰ میلی لیتر (۰/۰۲۵ میلی مولار)	مرک آلمان
۲	هگزامتیلن تترامین	C ₆ H ₁₂ N ₄	۱۰۰ میلی لیتر (۰/۰۲۵ میلی مولار)	مرک آلمان
۳	پلی اتیلن گلايکول (۶۰۰۰)	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}	۰/۰۲۵، ۰/۰۵، ۰/۱ mM	بایوتک کانادا
۴	اتانول	C ₂ H ₅ OH	به مقدار لازم برای شستشو	کارلو ایتالیا
۵	استون	C ₆ H ₆ O	به مقدار لازم برای شستشو	مرک آلمان
۶	آمونیاک (۲۸ درصد)	NH ₃	۱۳ میلی لیتر (آمونیاک ۲۸ درصد)	مرک آلمان

جدول ۲- نمونه‌های سنتز شده در شرایط مختلف

شماره نمونه	نوع ماده بازی	غلظت پلی اتیلن گلايکول
۱	هگزامتیلن تترامین	-
۲	هگزامتیلن تترامین	۰/۰۲۵
۳	هگزامتیلن تترامین	۰/۰۵
۴	هگزامتیلن تترامین	۰/۱
۵	آمونیاک	-
۶	آمونیاک	۰/۰۲۵
۷	آمونیاک	۰/۰۵
۸	آمونیاک	۰/۱

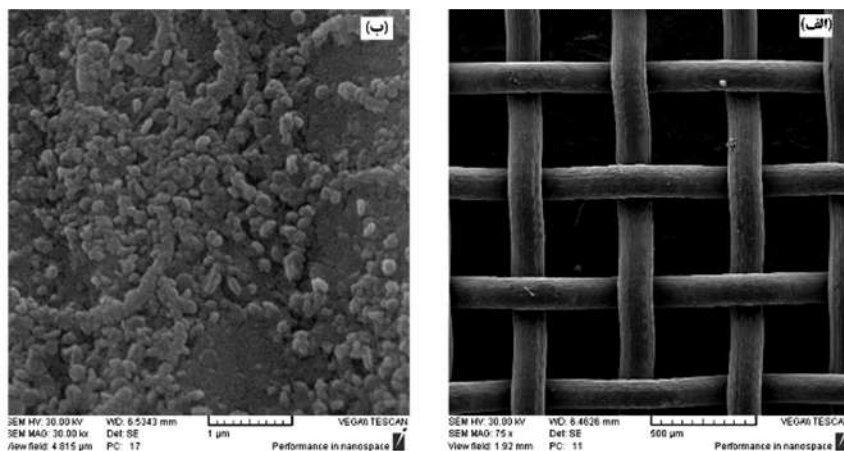
نانوساختار ZnO ارائه شده است. در این تحقیق از توری با جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ و اندازه مش شماره ۵۰ به‌عنوان زیرلایه استفاده شده است. روش کار به این صورت بوده است که ابتدا توری‌های فلزی با اندازه مشخص در ابعاد ۲/۵×۲/۵ سانتی‌متر برش داده شده و با استفاده از آب مقطر، محلول اتانول^۶ و محلول استون^۷ مورد عملیات شستشو قرار گرفتند. در مرحله بعد زیرلایه‌های آماده‌سازی شده در محلول اتانولی استات روی (۲۰ میلی‌مولار) به مدت ۳۰ دقیقه غوطه‌ور شدند. سپس از داخل محلول خارج شده و بعد از خشک شدن در کوره با دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا بذر لایه روی سطح پایه تشکیل شود.

نیترات روی ۶ آبه (۰/۰۲۵ مولار) و هگزامتیلن تترامین با نسبت مولی ۱:۱ به محلول مذکور اضافه شده‌اند. در مورد نمونه‌های تهیه شده با استفاده از آمونیاک، حدود ۱۳ میلی‌لیتر آمونیاک ۲۸ درصد به محلول مذکور اضافه شده و pH محلول تقریباً در مقدار ۱۰/۵ تنظیم شده است. پس از آن زیرلایه‌های دارای بذر لایه به‌صورت عمودی داخل این محلول قرار گرفته سپس محلول به مدت دو ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد داخل حمام روغن حرارت داده شد. در نهایت توری‌های پوشش داده شده داخل یک آون الکتریکی به مدت چهار ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد داخل آون خشک شده‌اند. شرایط نمونه‌های سنتز شده در جدول (۲) ارائه شده است.

به‌منظور بررسی ساختار فازی و مورفولوژی سطح آبرگیز از دستگاه پراش سنخ پرتو ایکس^۸ (مدل Pro X^۲Pert ساخت شرکت Panalytical) و دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی

در این تحقیق از توری با جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ و اندازه مش شماره ۵۰ به‌عنوان زیرلایه استفاده شده است. روش کار به این صورت بوده است که ابتدا توری‌های فلزی با اندازه مشخص در ابعاد ۲/۵×۲/۵ سانتی‌متر برش داده شده و با استفاده از آب مقطر، محلول اتانول^۶ و محلول استون^۷ مورد عملیات شستشو قرار گرفتند. در مرحله بعد زیرلایه‌های آماده‌سازی شده در محلول اتانولی استات روی (۲۰ میلی‌مولار) به مدت ۳۰ دقیقه غوطه‌ور شدند. سپس از داخل محلول خارج شده و بعد از خشک شدن در کوره با دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا بذر لایه روی سطح پایه تشکیل شود.

به‌منظور آماده‌سازی محلول لایه نشانی، ابتدا پلی‌اتیلن گلايکول با غلظت مشخص (۰/۱ - ۰ میلی‌مولار) تهیه شده و به مدت ۳۰ دقیقه با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شده است. پس از آن



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح توری استیل: الف) توری خام و ب) بعد از ایجاد بذر لایه

معیار گزارش شده است. برای اندازه‌گیری پسماند زاویه تماس از روش نوسان حجم قطره^۹ استفاده شده است. در واقع پسماند زاویه تماس از کم کردن زاویه تماس پیش‌رو^{۱۰} و پس‌رو^{۱۱} احین افزایش و کاهش حجم قطره محاسبه شده است [۱۲].

۳- نتایج و بحث

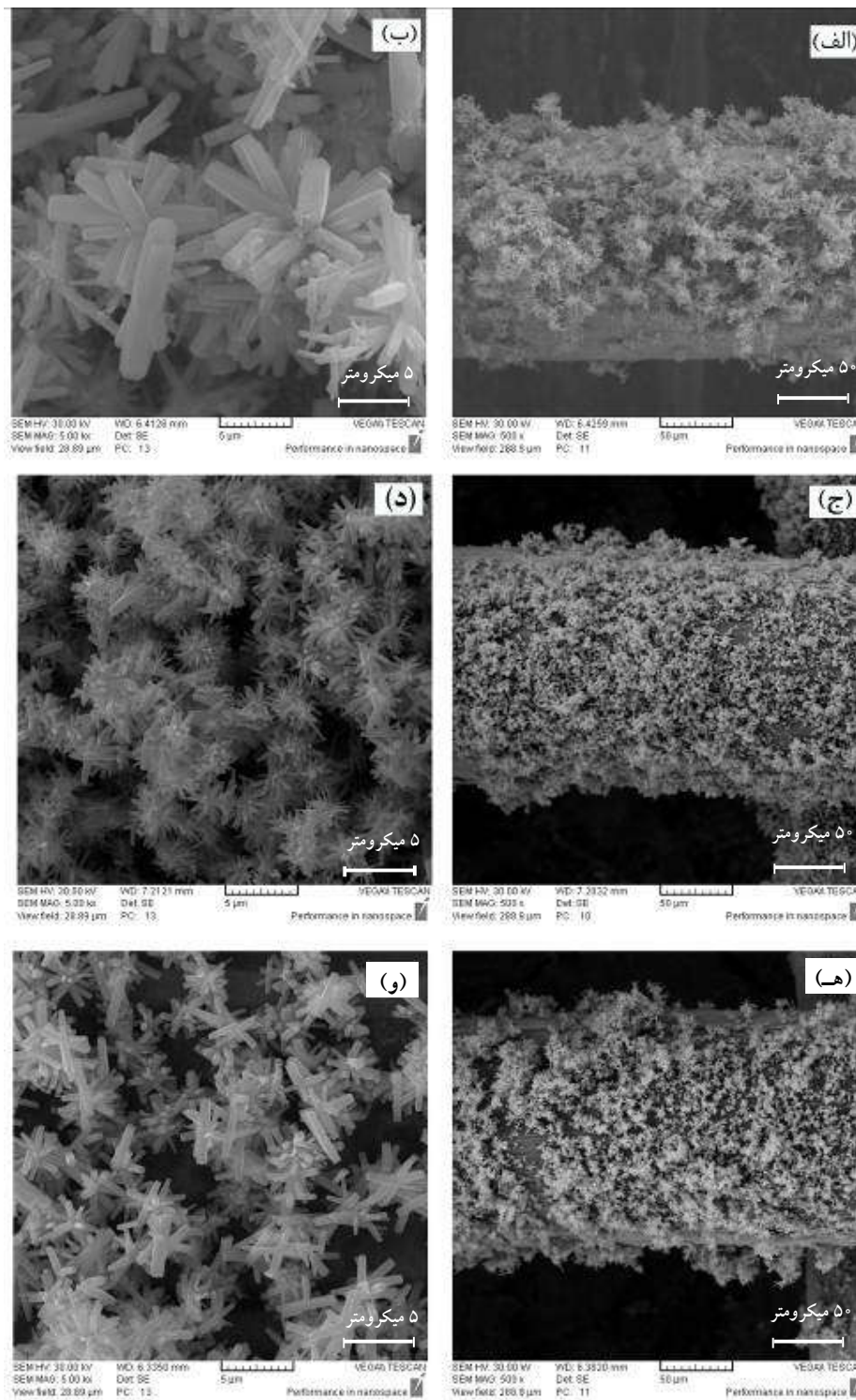
۳-۱- تأثیر حضور پلی اتیلن گلیکول در مرحله سنتز بر

مورفولوژی سطح نانو ساختار اکسید روی

به منظور بررسی تأثیر حضور پلی اتیلن گلیکول در مرحله سنتز بر مورفولوژی و رفتار ترشوندگی سطح، این افزودنی با غلظت‌های مختلف (۰، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۱ میلی‌مولار) به محلول لایه نشانی اولیه اضافه شد.

شکل (۱- الف و ۱- ب) تصاویر میکروسکوپی الکترونی گرفته از سطح توری خام قبل و بعد از ایجاد بذر لایه را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر (الف) نشان داده شده است، متوسط قطر سیم‌های توری خام استفاده شده تقریباً برابر با ۱۵۰ میکرومتر بوده و اندازه منافذ آن به‌طور متوسط برابر با ۳۰۰ میکرومتر است. شکل (۱- ب)، تصویر میکروسکوپی الکترونی بذر لایه ZnO با قطر متوسط ۹۰ نانومتر روی سطح توری را نشان می‌دهد. تأثیر حضور پلی اتیلن گلیکول در مرحله سنتز بر مورفولوژی فیلم ZnO تشکیل شده بر سطح بذر لایه در شکل (۲) ارائه شده است. تصاویر نشان می‌دهد که استفاده از

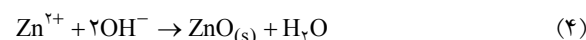
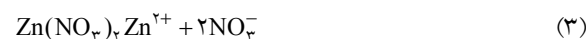
(مدل VEGA2 ساخت شرکت TESCAN) با ولتاژ ۳۰ کیلو ولت استفاده شده است. برای شناسایی زبری سطح از آزمون زبری سنج سوزنی (مدل SJ-201 ساخت شرکت Mitutoyo) استفاده شده است. محدوده اندازه‌گیری برای مشخص کردن زبری سطح در هر بار ۱۲/۵ میکرومتر بوده است. این عمل حداقل در پنج نقطه مختلف سطح تکرار شد و در نهایت میانگین زبری (Ra)، میانگین بلندترین ارتفاع‌های زبری (Rz) و انحراف معیار گزارش شد. آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز توسط دستگاه vertex 80 (مدل Bruker) جهت شناسایی ترکیب شیمیایی سطح صورت گرفته است. همچنین برای شناسایی ساختار مولکولی از دستگاه میکرو رامان (مدل Takram PC0R10 ساخت شرکت Teksan با طول موج لیزر ۵۳۲ نانومتر در بازه ۱۰۰-۴۴۰۰ بر سانتی متر) استفاده شده است. برای اندازه‌گیری زاویه تماس از عکس‌برداری توسط میکروسکوپ نوری دیجیتال Dinolite مدل AM-4113ZT ساخت کشور تایوان استفاده شده است. بدین منظور قطره پنج میکرولیتری آب مقطر بر سطح آبریز تهیه شده قرار گرفت. پس از رسیدن به حالت تعادل عکس‌برداری از روی سطح انجام شد. نهایتاً با استفاده از نرم افزار آنالیز تصویر Image زاویه استاتیک قطره مورد نظر تعیین شد. لازم به ذکر است که زاویه تماس استاتیک برای هر نمونه حداقل در ۱۰ نقطه مختلف از سطح اندازه‌گیری شده و میانگین نتایج و انحراف



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح ZnO تهیه شده با استفاده از هگزامتیلن تترامین به عنوان عامل بازی در مرحله سنتز: الف) و ب) بدون حضور پلی اتیلن گلایکول، ج) و د) غلظت ۰/۰۲۵ میلی مولار پلی اتیلن گلایکول، ه) و و) غلظت ۰/۰۵ میلی مولار پلی اتیلن گلایکول

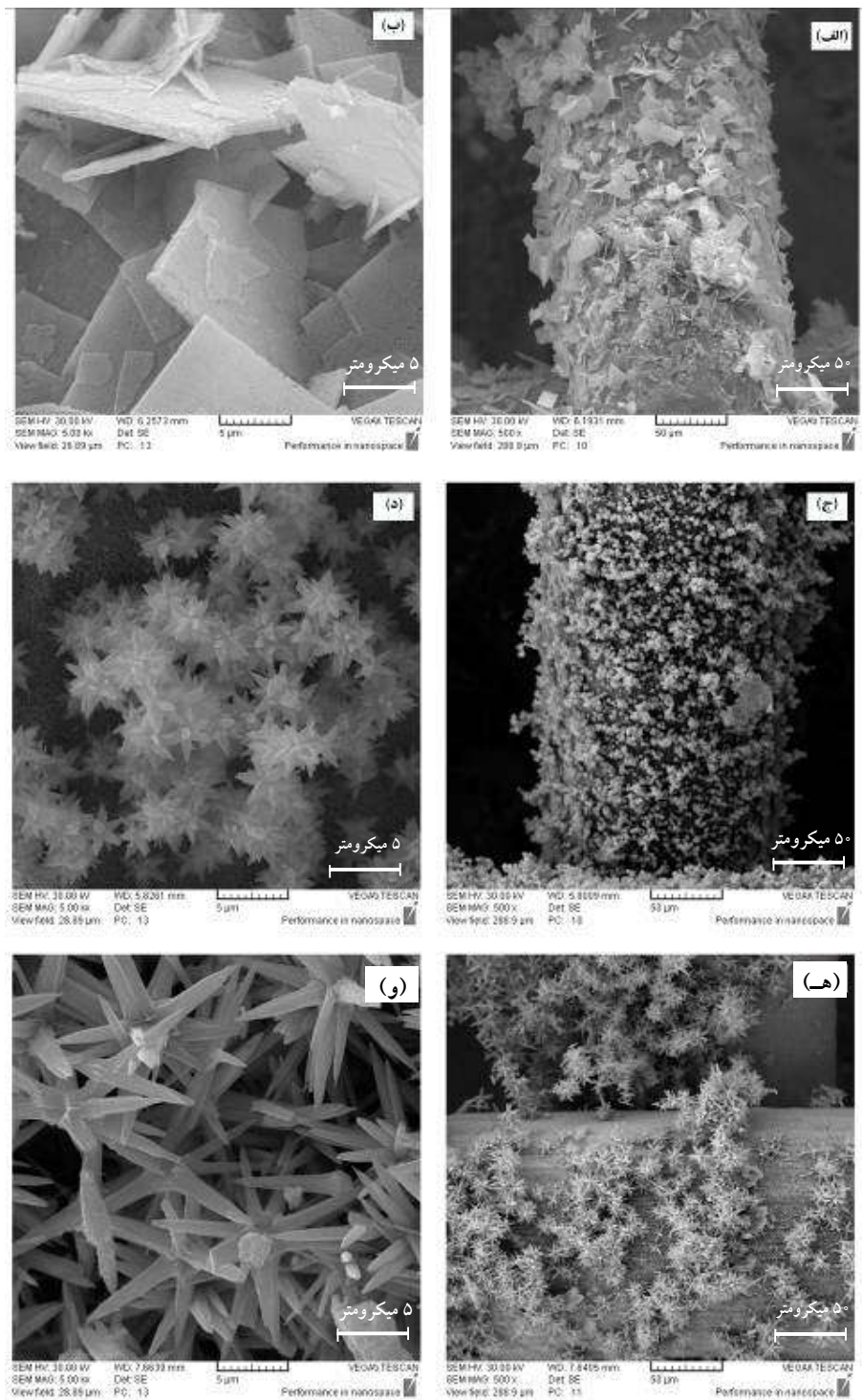
نشان می‌دهد که با اضافه کردن پلی‌اتیلن گلايکول با غلظت ۰/۰۵ میلی‌مولار قطر متوسط میله‌ها روی سطح کاهش پیدا کرده (متوسط قطر ۹۵ نانومتر) و میکرو-ننوساختار ZnO درختان روی سطح تشکیل شده است. (شکل‌های ۲-ج) ۲-د). با توجه به بررسی‌های محققان انتظار می‌رود ایجاد چنین ساختاری خواص فوق‌آبگریزی سطح را تقویت کرده و باعث ایجاد سطوحی با زاویه تماس بیشتر و پسماند زاویه تماس کمتر شود. همان‌طور که می‌دانیم پلی‌اتیلن گلايکول به‌عنوان پلیمر غیریونی با ساختار زنجیری منظم شناخته شده است که به سهولت روی سطح ذرات اکسیدهای فلزی جذب شده و به‌طور قابل توجهی سرعت رشد ذرات را کاهش داده و رشد در راستای یک صفحه کریستالی خاص را تقویت می‌کند [۳۴] و [۳۵]. پس این افزودنی آلی همانند هگزامتیلن تترامین به‌عنوان عامل پوششی عمل کرده و سرعت هسته‌زایی همگن ZnO را کاهش می‌دهد. پس انتظار می‌رود که با اضافه کردن پلی‌اتیلن گلايکول، سرعت هسته‌زایی ناهمگن علی‌رغم کاهش سرعت رشد افزایش پیدا کرده و منجر به ایجاد فیلم‌های یکنواخت با دانسیته زیاد روی سطح زیرلایه شود که البته تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (شکل ۲ و ۳) این نتایج را تأیید می‌کند. با افزایش بیشتر پلی‌اتیلن گلايکول چنانچه تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشان می‌دهد قطر میله‌های اکسید روی افزایش یافته و نسبت طول به قطر میله‌ها در ساختار ZnO درختان کاهش می‌یابد (شکل ۲-و و ۲-ه) و احتمالاً به دنبال آن زبری سطح نیز کاهش خواهد یافت. مقادیر Rz, Ra و انحراف معیار مقادیر زبری متوسط برای نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ در جدول (۳) ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش پلی‌اتیلن گلايکول (از غلظت صفر تا ۰/۰۲۵ میلی‌مولار) مقادیر زبری میانگین ترتیب از ۷/۸ تا ۵/۷ میکرومتر کاهش و با افزایش غلظت تا مقدار ۰/۰۵ میلی‌مولار از ۵/۷ تا ۶/۷ میکرومتر افزایش پیدا کرده است. نتایج مشابهی برای مقادیر Rz نیز قابل مشاهده است. این یافته‌ها با نتایج SEM (شکل ۲-الف تا ۲-و) همخوانی دارد. نکته قابل

هگزامین به‌عنوان عامل تشکیل دهنده کمپلکس در روش رسوب‌دهی حمام شیمیایی منجر به رشد ZnO به‌صورت میله‌ای بر سطح زیرلایه می‌شود. هگزامتیلن تترامین به‌عنوان یک آمین هتروسیکل حالیت بسیار بالایی در آب داشته و در دماهای بالای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به آرامی هیدرولیز شده طبق معادله‌های (۱)- (۴) با یون‌های روی وارد واکنش می‌شود [۳۱ و ۳۲]:



بدین ترتیب هگزامتیلن تترامین به‌عنوان منبع یون‌های هیدروکسیل عمل کرده و نقش یک بافر pH را بازی می‌کند. تحقیقات نشان داده است که هگزامتیلن تترامین علاوه بر نقش بافر با جذب شدن بر دیواره‌های نانوسیم‌های اکسید روی به‌عنوان عامل پوششی^{۱۲} عمل کرده و رشد نانومیله‌های اکسید روی را در جهت محوری تقویت می‌کند. از این‌رو منجر به افزایش نسبت طول به قطر نانوسیم‌های تشکیل شده روی سطح می‌شود [۳۱-۳۳]. شکل (۲-الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی میله‌های ZnO تشکیل شده بر زیرلایه در نمونه‌ای که فاقد پلی‌اتیلن گلايکول در مرحله سنتز است را نشان می‌دهد. تصاویر تشکیل شبکه منظمی از میکروساختار ZnO درختان و ساختار ورتزایت^{۱۳} هگزاگونال با متوسط طول ۱/۵ میکرومتر و قطر ۱۶۰ نانومتر را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر شکل (۲-ب) مشخص است، این ساختار از تعداد زیادی کریستال‌های میله مانند با ساختار نوک تیز تشکیل شده است. وجوه بالایی میکرومیله‌های ZnO از صفحه قطبی C (۰۰۱) و دیواره‌های کناری آن از صفحه غیرقطبی (۱۰۱) m با انرژی سطحی کمتر تشکیل شده است. با تقویت رشد محوری و توسعه دیواره‌های عمودی غیرقطبی می‌توان انرژی آزاد کل را به حداقل رساند [۳۲].

مقایسه بین تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌های ساخته شده با غلظت‌های مختلف پلی‌اتیلن گلايکول



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح ZnO تهیه شده با استفاده از آمونیاک به عنوان عامل بازی در مرحله سنتز: الف) و ب) بدون حضور پلی اتیلن گلايکول، ج) و د) غلظت ۰/۰۲۵ میلی مولار پلی اتیلن گلايکول، ه) و و) غلظت ۰/۰۵ میلی مولار پلی اتیلن گلايکول

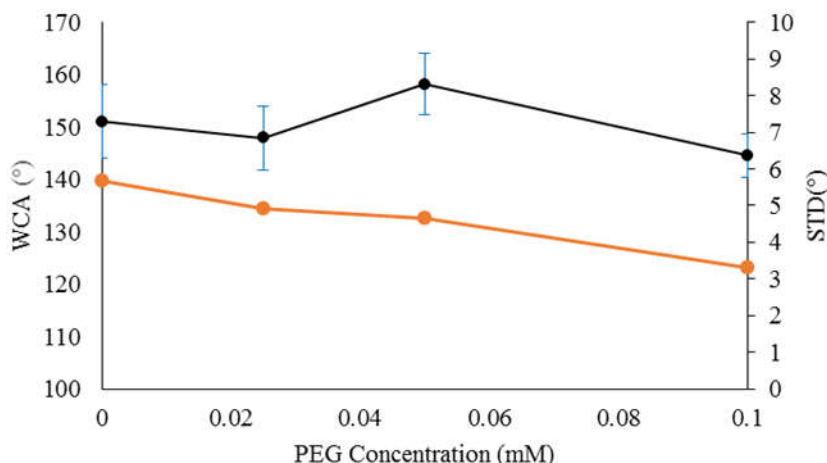
جدول ۳- مقادیر زبری متوسط نمونه‌های ۲،۱ و ۳

ردیف	زبری متوسط (میکرومتر) R_a	انحراف معیار مقادیر زبری متوسط	میانگین بلندترین ارتفاعات زبری (میکرومتر) R_z
نمونه ۱	$7/8 \pm 2/3$	۱/۹	$36/8 \pm 6/9$
نمونه ۲	$5/7 \pm 0/3$	۰/۲۵	$26/9 \pm 0/4$
نمونه ۳	$6/7 \pm 0/2$	۰/۱	$31/9 \pm 0/1$

توجه اینکه با افزودن پلی‌اتیلن گلايکول انحراف معیار مقادیر زبری متوسط کاهش پیدا کرده است (جدول ۳). این نتایج نشان می‌دهد افزودن این ترکیب منجر به ایجاد پوشش یکنواخت با کیفیت بیشتر می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود که رفتار ترشوندگی سطح در کلیه نقاط با افزودن پلی‌اتیلن گلايکول تفاوت کمتری داشته و انحراف معیار زاویه تماس استاتیک کاهش یابد. این پارامتر نقش بسیار کلیدی در کاربردهای عملی این سطوح برخوردار است. به این ترتیب به منظور بهینه کردن نسبت طول به قطر و همچنین تنظیم زبری سطح، پلی‌اتیلن گلايکول باید در غلظتی بهینه به محلول لایه نشانی اضافه شود. افزایش نسبت طول به قطر یا رشد میله‌های طویل با قطر کمتر در غلظت‌های پایین پلی‌اتیلن گلايکول مربوط به تشکیل کمپلکس $PEG-Zn(OH)_2$ است که به صورت ترجیحی به وجه‌های قطبی (۰۰۲) متصل می‌شود و منجر به افزایش رشد محوری میله‌ها می‌شود [۳۶]. اما در غلظت‌های بالای پلی‌اتیلن گلايکول، ویسکوزیته محلول افزایش یافته و در نتیجه حرکت مولکول‌ها محدود می‌شود. این ویژگی مانع از هسته‌زایی غیرهمگن و رشد طولی میله‌ها می‌شود. این نتایج در توافق با یافته‌های محققان دیگر در این زمینه است [۳۷].

به منظور بررسی تأثیر نوع ماده بازی (عامل ایجاد کمپلکس)، مورفولوژی فیلم ZnO تشکیل شده روی سطح توری فلزی با استفاده از پیش ماده‌های آمونیاک و نترات روی (۶ آب‌ه) مورد بررسی قرار گرفته است. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (شکل ۳- الف و ۳- ب) از روی سطح فیلم تشکیل شده نشان می‌دهد که استفاده از آمونیاک در مرحله سنتز منجر به رشد کریستال‌های ZnO به صورت صفحات میکروساختار

با ضخامت تقریبی یک میکرومتر روی سطح می‌شود که با اضافه کردن پلی‌اتیلن گلايکول مورفولوژی گل مانند روی سطح ظاهر می‌شود. همان‌طور که در شکل‌های (۳- ج و ۳- د) نشان داده شده است مورفولوژی گل مانند سطح ZnO از تعداد زیادی از گلبه‌های میله‌ای شکل با ساختارهای نوک تیز انتهایی ساخته شده است. متوسط طول این میله‌ها در حدود یک میکرومتر و قطر تقریبی آنها در حدود ۹۰-۳۰۰ نانومتر است. البته برخی ساختارهای سوزنی شکل با قطر انتهایی کم به اندازه تقریبی برابر ۷۰-۸۰ نانومتر در قسمت مرکزی این میکروساختارهای گل‌مانند قابل مشاهده است. این نتایج نشان می‌دهد که پلی‌اتیلن گلايکول نقش بسیار مهمی در تشکیل میکرو- نانو ساختارهای گل مانند ZnO دارد. نتایج مشابهی در مورد سنتز میکروساختارهای ZnO به روش هیدروترمال توسط سایر محققین گزارش شده است [۳۴]. مکانیسم تشکیل میکرو- نانو ساختارهای گل مانند با افزودن پلی‌اتیلن گلايکول به این صورت است که با جذب مولکول‌های پلی‌اتیلن گلايکول به هسته‌های ZnO، فعالیت آنها محدود شده و سرعت رشد در بسیاری از جهات کاهش می‌یابد. بدین ترتیب ابتدا ZnO میله‌ای به عنوان ساختار اصلی تشکیل می‌شود. سپس با افزایش زمان واکنش برخی از میله‌های کوتاه در مراکز فعال که با پلی‌اتیلن گلايکول پوشیده شده است، روی سطح ساختار اولیه تشکیل می‌شود. نهایتاً ساختار سلسله مراتبی میکرو- نانو گل‌مانند مطابق شکل (۳- ج) روی سطح ایجاد می‌شود. با افزایش غلظت پلی‌اتیلن گلايکول تا ۰/۱ میلی‌مولار، چنانچه در تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی دیده می‌شود طول میله‌های سوزنی شکل افزایش یافته و قطر آنها کمتر می‌شود که



شکل ۴- زاویه تماس استاتیک قطره آب بر سطح نمونه‌های سنتز شده با استفاده از هگزامتیلن تترامین و انحراف معیار آنها برحسب غلظت PEG

سطوح فوق آبگریز بدون بهره‌گیری از اصلاح کننده‌های سطحی با انرژی سطحی کمتر است. این موضوع همان‌طور که بیان شد یکی از چالش‌های اساسی در زمینه کاربرد عملی سطوح فوق آبگریز در صنایع مختلف است. دقت در نتایج این نمودار نشان می‌دهد که زاویه تماس استاتیک با افزایش غلظت افزودنی تا مقدار ۰/۰۵ میلی‌مولار افزایش پیدا کرده و به مقدار 158 ± 4 درجه می‌رسد. در واقع این نقطه غلظت بهینه پلی‌اتیلن گلایکول برای رسیدن به خواص فوق آبگریز است. ساختار سلسله مراتبی میکرو-نانو ZnO شاخه‌دار تشکیل شده روی سطح از عوامل اصلی خواص فوق آبگریزی سطح است که تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی این نکته را تأیید می‌کند. یکی دیگر از پارامترهای مهم برای ارزیابی خواص ترشوندگی سطح، پسماند زاویه تماس (زاویه لغزش) است. نتایج مربوط به پسماند زاویه تماس برای نمونه‌های سنتز شده در شرایط مختلف در جدول (۴) ارائه شده است. چنانچه نتایج نشان می‌دهد، این مقدار برای تمامی سطوح کمتر از ۵ درجه است. کمترین مقدار پسماند زاویه تماس مربوط به نمونه ساخته شده فاقد پلی‌اتیلن گلایکول است. بدین ترتیب نمونه‌های سنتز شده در حضور پلی‌اتیلن گلایکول با غلظت ۰/۰۵ میلی‌مولار و همچنین نمونه ساخته شده بدون حضور آن با زاویه تماس بالای ۱۵۰ درجه و پسماند زاویه تماس کمتر از ۵ درجه خواص فوق آبگریزی نشان داده‌اند.

متوسط طول میله‌ها تقریباً برابر با پنج میکرومتر است (شکل ۳- و، ۳- ه).

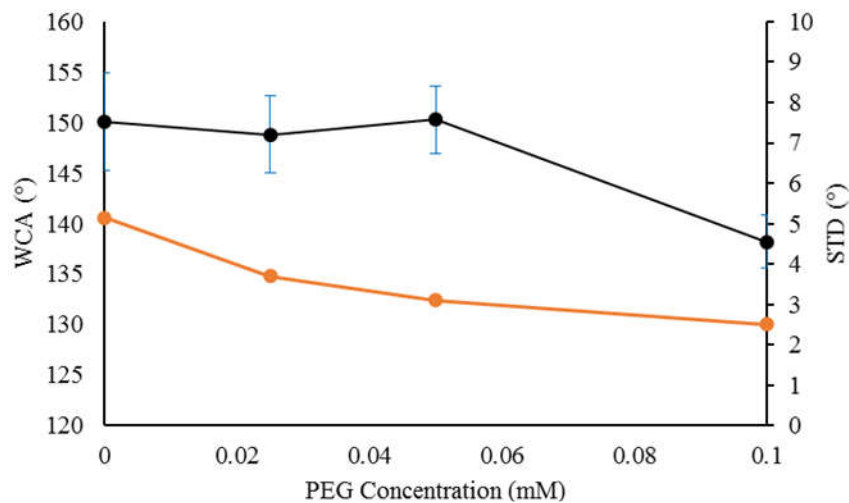
۳-۲- آزمون‌های ترشوندگی

به‌منظور بررسی رفتار ترشوندگی سطح ZnO از آنالیز اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیک و پسماند زاویه تماس قطره آب استفاده شده است.

شکل (۴) زاویه تماس استاتیک و انحراف معیار زاویه‌های اندازه گرفته شده در نقاط مختلف سطح را برای نمونه‌های سنتز شده با استفاده از هگزامتیلن تترامین برحسب غلظت افزودنی پلی‌اتیلن گلایکول نشان می‌دهد. نتایج حاصل بیان می‌کند که با افزایش میزان غلظت افزودنی انحراف معیار از مقدار ۵/۵ به مقدار ۳ درجه کاهش پیدا می‌کند. این نتایج افزایش کیفیت، یکنواختی و یکدست بودن پوشش را در نقاط مختلف سطح نشان می‌دهد. این پارامتر یکی از فاکتورهای بسیار مهم برای کاربرد عملی این سطوح در صنایع مختلف است. از سوی دیگر زاویه تماس استاتیک، تقریباً برای تمامی نمونه‌ها مقادیر بالای ۱۴۵ درجه را نشان می‌دهد. این مقادیر نشان‌دهنده خواص آبگریزی تمامی سطوح است. از سوی دیگر زاویه تماس استاتیک برای نمونه سنتز شده فاقد افزودنی تقریباً برابر با $151 \pm 5/5$ درجه به‌دست آمده است که بیانگر امکان ساخت

جدول ۴- مقادیر پسماند زاویه تماس برای نمونه‌های سنتز شده در شرایط مختلف

شماره نمونه	نوع ماده بازی	غلظت پلی اتیلن گلايکول	پسماند زاویه تماس (درجه)
۱	هگزامتیلین تترامین	-	۱/۱±۰/۵
۲	هگزامتیلین تترامین	۰/۰۲۵	۱±۱/۲۶
۳	هگزامتیلین تترامین	۰/۰۵	۳/۶۴±۲/۳
۴	هگزامتیلین تترامین	۰/۱	۰/۴۹۴±۰/۲۲
۵	آمونیاک	-	۴/۵۱±۲/۳
۶	آمونیاک	۰/۰۲۵	۱/۲±۰/۱
۷	آمونیاک	۰/۰۵	۲/۷±۱/۱
۸	آمونیاک	۰/۱	۳/۲±۱/۵



شکل ۵- زاویه تماس استاتیک قطره آب بر سطح نمونه‌های سنتز شده با استفاده از آمونیاک و انحراف معیار آنها بر حسب غلظت PEG

آبگریز فاقد اصلاح شیمیایی، ساختار نانومیله داشته‌اند. در این تحقیق با توجه به شکل (۳- الف و ۳- ب) مشاهده می‌شود که برای اولین بار ساختار صفحه‌ای سلسله مراتبی ZnO این گونه سطوح فوق آبگریز حاصل شده است [۲۳ و ۳۸]. عمومی‌ترین نظریه که برای بیان رفتار ترشوندگی سطح پوشش داده شده با زبری‌های در مقیاس میکرو- نانومتر استفاده می‌شود، نظریه کسی- باکستر^{۱۴} است [۱۲، ۳۹ و ۴۰]. کسی و باکستر در سال ۱۹۴۴ برای اولین بار رفتار ترشوندگی سطح متخلخل را مورد بررسی قرار دادند [۴۱]. این نظریه برای بیان رفتار ترشوندگی تمام سطوح غیر ترشونده^{۱۵} با زاویه تماس استاتیک بالا قابل ارائه است [۱۲]. در حالی که

شکل (۵) نمودار زاویه تماس استاتیک و همچنین انحراف معیار را برای نمونه‌های سنتز شده با استفاده از NH₃ بر حسب غلظت پلی اتیلن گلايکول نشان می‌دهد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که در این حالت نیز با اضافه کردن پلی اتیلن گلايکول انحراف معیار کاهش پیدا می‌کند که نشان‌دهنده افزایش یکنواختی در پوشش و داشتن عملکرد مشابه در نقاط مختلف سطح است که این یک مزیت نسبی برای استفاده‌های آتی در صنعت محسوب می‌شود. از سوی دیگر نتایج نمودار نشان می‌دهد که نمونه ساخته شده بدون حضور افزودنی با زاویه تماس ۱۵۰/۱ درجه و پسماند زاویه تماس ۵/۱ درجه فوق آبگریز است. تا به حال بسیاری از پوشش‌های ZnO فوق

انجام می‌شود و قطره روی سطح خواهد چسبید و پسماند زاویه تماس در این حالت افزایش پیدا می‌کند. نظریه کسی-باکستر در معادله (۵) ارائه شده است:

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta - f_2 \quad (5)$$

$$f_1 + f_2 = 1$$

در این معادله f_1 و f_2 به ترتیب کسری از سطح جامد را نشان می‌دهد که در تماس با قطره آب و هوا قرار دارد و θ^* و θ ، زاویه تماس استاتیک در سطوح زبر و یکنواخت را نشان می‌دهند. در این حالت مایع فقط در قسمت بالای برآمدگی‌ها با سطح محدود قرار می‌گیرد و حباب‌های هوا داخل شیارها را پر می‌کند. به این ترتیب چسبندگی بین قطرات آب و سطح زیرلایه بسیار کم شده، به تبع آن قطرات آب سریعاً روی سطح در صورتی که با یک شیب بسیار کم نسبت به افق قرار بگیرند غلت خورده و از روی سطح جدا می‌شوند. مقدار زاویه تماس بر سطح ZnO یکنواخت و بدون زبری با ساختار میکرو-نانومیله برابر با 80° درجه گزارش شده است [۱۷]. نتایج مشابه توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است. برای مثال کوان و همکاران سطح آبگریز ZnO میکرو-نانوساختار را بر ویفر سیلیکونی ایجاد کردند [۲۷]. آنها توانستند سطحی با زاویه تماس استاتیک $140/8^\circ$ درجه را بدون مرحله اصلاح شیمیایی تهیه کنند. آنها زاویه تماس استاتیک قطره آب بر سطح صاف و یکنواخت (زاویه تماس یانگ) را برابر با $23/8^\circ$ درجه گزارش کردند در حالی که با ایجاد ساختارهای میکرو-نانو روی سطح زاویه تماس به $140/8^\circ$ درجه افزایش پیدا کرد. بنابراین نتیجه‌گیری کردند که رفتار ترشوندگی سطح از معادله کسی-باکستر معادله (۵) پیروی می‌کند. دو و همکاران سطح ZnO میکروساختار را بر زیرلایه مش استیل پوشش‌دهی کردند. نتایج آنها نشان داد که سطح، خواص آبگریزی با زاویه تماس $126/4^\circ$ درجه را داشته است [۳۸]. آنها همچنین بیان کردند که زاویه تماس قطره آب بر سطح ZnO یکنواخت (زاویه تماس یانگ) با جهت‌گیری کریستالی (002) برابر با 80° درجه است. بنابراین خواص ترشوندگی سطح از حالت کسی-باکستر تبعیت می‌کند.

نظریه و نزل برای توجیه رفتار ترشوندگی فصل مشترک‌های آبگریز با زاویه‌های تماس کمتر از 120° درجه کاربرد دارد و این نظریه نمی‌تواند رفتار فوق آبگریزی (زاویه تماس استاتیک بیشتر از 150° درجه و پسماند زاویه تماس کمتر از 10° درجه) را تفسیر کند [۲۵]. اگرچه نظریه کسی-باکستر در ابتدا برای بررسی سطوح غیرترشونده‌ای که از مواد آبگریز ساخته شده است کاربرد داشته است، اما اخیراً لی و همکاران بیان کردند که این نظریه برای سطوح با زبری‌های در مقیاس زیر میکرومتر^{۱۶} و دارای ترکیب شیمیایی یکنواخت و آب‌دوست با زاویه تماس استاتیک بالا و پسماند زاویه تماس کمتر نیز قابل استفاده است [۴۲]. آنها سطح کاغذ را بعد از اچ کردن و ایجاد ساختار سلسله مراتبی با زبری‌های دوگانه میکرو-نانومتر با یک ماده آب‌دوست پوشش‌دهی کردند. نتایج نشان داد که کاغذی فوق آبگریز مشابه با حالتی که سطح آن با ترکیب پلیمری فلئوئوردار (با انرژی سطح کم) پوشش داده شده به دست می‌آید. توپوگرافی سطح^{۱۷} فوق آبگریز نقش بسیار مؤثری بر خواص ترشوندگی دارد. برای اینکه رفتار ترشوندگی سطح از معادله کسی-باکستر تبعیت کند الزاماً باید سطح زبری‌های در مقیاس میکرومتری داشته باشد و با ایجاد زبری‌های دوگانه میکرو و نانو این رفتار تشدید شده و می‌توان به سطح فوق آبگریز پایدار رسید [۱۲ و ۴۳]. در همین راستا محققان با ایجاد زبری‌های در مقیاس میکرومتری بر سطوح فلزی (آب‌دوست با زاویه تماس یانگ کمتر از 90° درجه) رفتار فوق آبگریزی را مشاهده کردند و با نظریه کسی-باکستر این رفتار را توجیه کردند [۴۴-۴۶]. در حالت کلی ارتفاع ساختارهای میکرو بر سطح باید از مقدار آستانه^{۱۸} (که با توجه به نوع سطوح متفاوت است) بیشتر باشد تا قطره مایع روی حباب‌های هوای به دام افتاده بین دو قله مجاور، معلق شود و در نتیجه خواص ترشوندگی سطح از معادله کسی-باکستر تبعیت کند [۴۷]. چنانچه این ارتفاع کمتر از مقدار آستانه تعریف شده باشد توجیه رفتار ترشوندگی سطح به جای نظریه کسی-باکستر با نظریه و نزل

جدول ۵- مقادیر f_1 و f_2 برای نمونه‌های فوق آبریز

شماره نمونه	نوع ماده بازی	غلظت پلی‌اتیلن گلايکول	f_1	f_2
۱	هگزامتیلن تترامین	-	۰/۱۱	۰/۸۹
۳	هگزامتیلن تترامین	۰/۰۵	۰/۰۶	۰/۹۴
۵	آمونیاک	-	۰/۱۲	۰/۸۸
۷	آمونیاک	۰/۰۵	۰/۱۱	۰/۸۹

کسی- باکستر تبعیت می‌کند. به عبارت دیگر در مورد سطوح با زبری‌های بالاتر از حد آستانه افزایش زبری تأثیری بر رفتار ترشوندگی سطح ندارد [۴۷]. معادله (۷) برای محاسبه مقدار زبری آستانه معرفی شده است [۵۴ و ۵۵]:

$$r^* = 1 + (\tan \theta_E)^2 / 4 \quad (7)$$

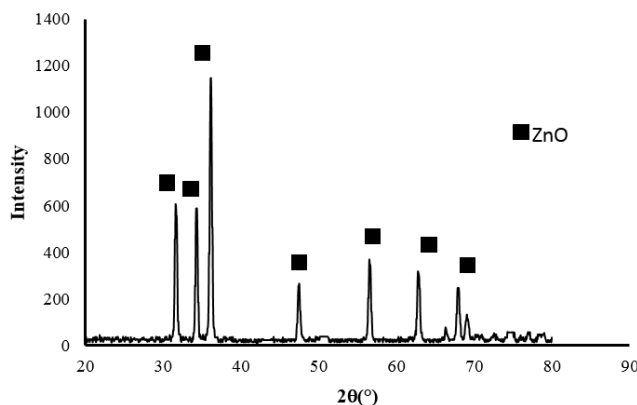
در این معادله θ_E ، زاویه تماس بر سطح صاف و یکنواخت (زاویه تماس یانگ) و r^* مقدار زبری آستانه است. با توجه به نتایج گزارش شده در جدول (۳) احتمالاً مقادیر زبری متوسط از مقدار زبری آستانه بسیار بیشتر است. با توجه به مطالعات قبلی انجام شده، در حالت کلی برای مشخص کردن رفتار ترشوندگی سطوح از مقدار پسماند زاویه تماس به عنوان معیار تشخیص می‌توان استفاده کرد. چنانچه پسماند زاویه تماس آب بر سطح کمتر از ۵ درجه و زاویه تماس استاتیک بالای ۱۵۰ درجه باشد می‌توان چنین بیان کرد که رفتار ترشوندگی سطح از معادله کسی- باکستر تبعیت می‌کند [۱۲، ۲۶، ۴۰، ۴۳، ۵۱، ۵۴، ۵۶ و ۵۷]. بنابراین با توجه به نتایج گزارش شده در جدول (۴) می‌توان بیان کرد که رفتار ترشوندگی سطح ZnO فوق آبریز از معادله کسی- باکستر تبعیت می‌کند.

مقدار f_1 و f_2 برای نمونه‌های فوق آبریز تهیه شده در جدول (۵) ارائه شده است. طبق این نتایج، f_2 برای نمونه سستز شده در حضور پلی‌اتیلن گلايکول با غلظت ۰/۰۵ میلی‌مولار به میزان ۹۴ درصد به دست آمده است که در مقایسه با نمونه‌های فوق آبریز ساخته شده در این تحقیق بیشترین مقدار را دارد. در واقع حدود ۶ درصد از فصل مشترک مربوط به فصل مشترک جامد- مایع (قطره آب) و ۹۴ درصد سطح با هوا اشغال شده است. از آنجا که هوا به عنوان یک ماده فوق آبریز شناخته

می‌وا و همکاران در سال ۲۰۰۰ میلادی و مارمور سال ۲۰۰۳ میلادی معادله کسی- باکستر اصلاح شده را معرفی کردند که ترکیبی از مدل کسی- باکستر و مدل ونزل بود که رفتار ترشوندگی بین این دو حالت را بیان می‌کرد [۴۸ و ۴۹]:

$$\cos \theta^* = r f \cos \theta + f - 1 \quad (6)$$

در این معادله r فاکتور زبری سطح، θ^* و θ به ترتیب زاویه تماس استاتیک در سطوح زبر و یکنواخت و f کسری از سطح جامد را نشان می‌دهد که در تماس با آب قرار دارد. این معادله بیان می‌دارد که رفتار ترشوندگی سطوح متخلخل از معادله کسی- باکستر و سطوح زبر غیر متخلخل ($f=1$) از حالت ونزل تبعیت می‌کند [۵۰]. محققان برای مشخص کردن رفتار ترشوندگی سطوح در حالت واقعی مطالعات گسترده‌ای را انجام داده‌اند. در همین راستا جانسون و دتر تأثیر زبری سطح را بر پسماند زاویه تماس مورد بررسی قرار دادند و با توجه به زبری سطوح دو رفتار متمایز برای رفتار ترشوندگی بیان کردند [۴۷]. طبق تحقیقات آنها، میزان پسماند زاویه تماس به عنوان معیاری برای مشخص کردن این دو حالت معرفی شد. نتایج آنها نشان داد که افزایش زبری برای سطوح با زبری‌های کمتر منجر به افزایش زاویه تماس پیش‌رو و کاهش زاویه تماس پس‌رو می‌شود. در این حالت رفتار ترشوندگی سطح با معادله ونزل قابل توجیه است. اما برای سطوحی که زبری بیشتر از مقدار آستانه دارند، مقادیر زاویه تماس پیش‌رو و پس‌رو به صورت ناگهانی افزایش پیدا می‌کند. این تغییر می‌تواند با تشکیل حباب‌های هوا در ناحیه‌های زبر سطح تفسیر شود. در این حالت پسماند زاویه تماس که میزان غیریکنواخت بودن سطح را نشان می‌دهد [۵۱-۵۳]، به شدت کاهش پیدا کرده و سطح از حالت



شکل ۶- آنالیز پراش پرتو ایکس مربوط به نانوذرات اکسید روی خراشیده شده از روی سطح نمونه یک

زیرلایه‌های مختلف تطابق دارد [۱۷]. شدت پیک‌های مشاهده شده در $31/7^\circ$ ، $34/3^\circ$ و $36/2^\circ$ درجه نشان می‌دهد که ZnO پوشش داده شده روی سطح توری فولادی کاملاً ساختار کریستالی دارد. مقایسه الگوی پراش سنجی پرتو ایکس به دست آمده با الگوهای مرجع نشان می‌دهد که میله‌های تشکیل شده روی سطح در جهات مختلف رشد کرده‌اند.

۳-۳-۲- آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه

شکل (۷) الگوی مادون قرمز با تبدیل فوریه پودر خراشیده شده از روی سطح نمونه یک را نشان می‌دهد. پیک مشاهده شده در حوالی 530 بر سانتی‌متر مربوط به پیوند Zn-O است [۵۹]. نکته قابل توجه این است که در طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه مذکور باندهای O-H در محدوده 3400 و 1600 بر سانتی‌متر که مربوط به آب مولکولی جذب شده یا گروه هیدروکسیل پیوندی است مشاهده نشده است که می‌تواند مؤید آبریزی سطح و زاویه تماس استاتیک بیشتر قطره آب باشد. این نتایج در توافق با یافته‌های سایر محققان است [۶۰ و ۶۱].

۳-۳-۳- آنالیز میکرو رامان

شکل (۸) طیف رامان نمونه یک را در محدوده $40-1200$ بر سانتی‌متر نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار دیده می‌شود پیک‌های مشاهده شده در 95 ، 201 ، 330 ، 378

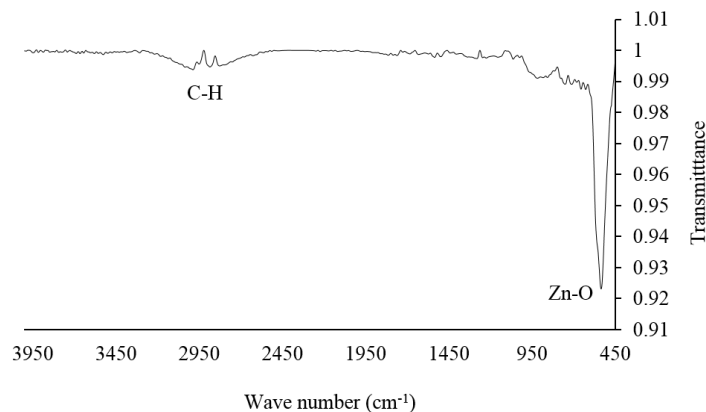
شده است، قطره آب به محض قرار گرفتن بر سطح با دافعه زیاد غلت خورده و از روی سطح جدا می‌شود. درصد سطح اشغال شده با هوا برای نمونه‌های ۱ و ۵ برابر با ۸۹ درصد است که با توجه به پسماند زاویه تماس کمتر از ۵ درجه به‌عنوان سطح فوق آبریز عمل کرده و می‌تواند به‌عنوان فیلترهای جدا کننده آب و روغن مورد استفاده قرار بگیرد [۳۸ و ۵۸].

۳-۳-۳- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

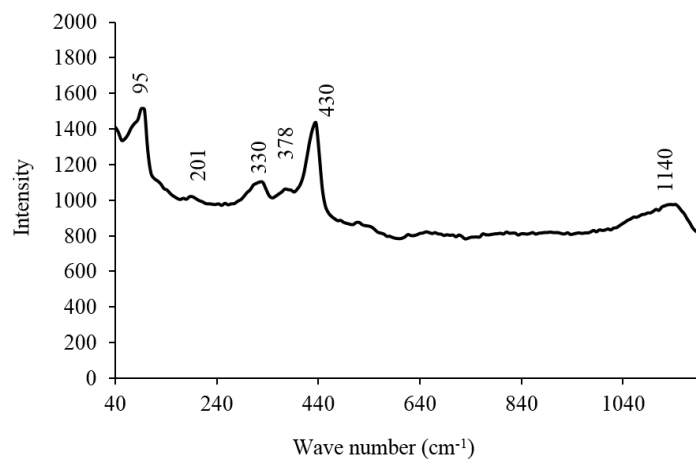
۳-۳-۱- آنالیز پراش سنجی پرتو ایکس

با توجه به اینکه نمونه سنتز شده با هگزامتیلن تترامین بدون استفاده از پلی‌اتیلن گلاکول (نمونه یک)، با زاویه تماس بالای 150° درجه و کمترین پسماند زاویه تماس ($1/1$ درجه) عملکرد فوق آبریزی بهتری داشته است، آنالیزهای مشخصه‌یابی برای نمونه یک صورت گرفته است.

شکل (۶) آنالیز پراش سنجی پرتو ایکس پودر ZnO خراشیده شده از روی این سطح را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در $31/7^\circ$ ، $34/3^\circ$ ، $36/2^\circ$ ، $47/5^\circ$ ، $56/6^\circ$ ، $62/9^\circ$ و 68° درجه به ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۱)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳) و (۲۰۰) ساختار ورتزایت ZnO هگزاگونال (JCPDS-۰۱-۰۸۹-۱۳۹۷) است. این الگو با نتایج گزارش شده در مورد سنتز پوشش نانو ساختار ZnO بر



شکل ۷- طیف مادون قرمز تبدیل با فوریه مربوط به نانوذرات اکسید روی خراشیده شده از روی سطح نمونه یک



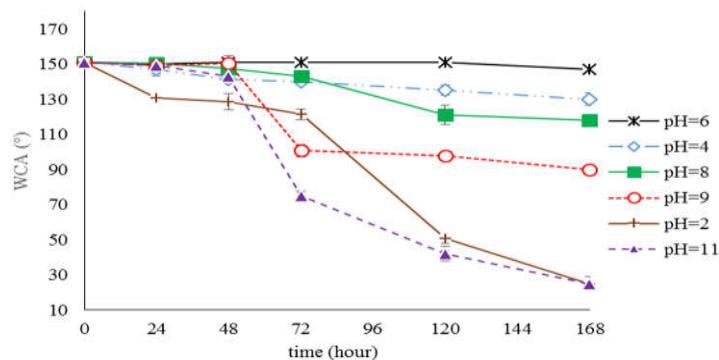
شکل ۸- طیف رامان از سطح نمونه یک

همین راستا به منظور بررسی پایداری شیمیایی سطوح ساخته شده، نمونه‌های یک و سه در محلول آبی با pH های مختلف در محدوده ۲ تا ۱۱ غوطه‌ور شدند. سپس زاویه تماس استاتیک بعد از گذشت مدت زمان‌های مشخص مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل‌های (۹) و (۱۰) تغییرات زاویه تماس استاتیک قطرات آب بر سطح این نمونه‌ها را نسبت به زمان نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۹) نشان داده شده است، تغییر قابل توجهی در زاویه تماس استاتیک قطره آب روی سطح فیلم ZnO در محدوده pH، ۲ تا ۱۱ بعد از گذشت ۴۸ ساعت دیده نشده است و مقادیر زاویه تماس در محدوده ۱۵۰-۱۳۰ درجه بوده است ولی با گذشت زمان این مقادیر برای نمونه‌های قرار

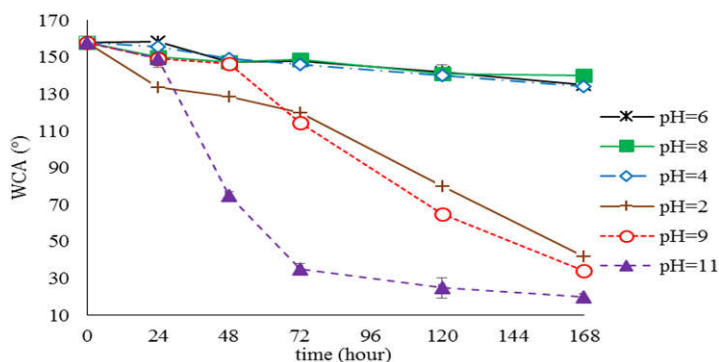
۴۳۵ و ۱۱۴۰ بر سانتی متر مربوط به ZnO است. در سنتز ZnO نانومیله‌ای بر سطح سیلیکونی نمودار مشابهی گزارش شده است [۳۲].

۳-۴- پایداری شیمیایی نمونه‌های ساخته شده

عدم پایداری شیمیایی پوشش‌های ZnO یکی از فاکتورهای بسیار مهمی است که کاربرد عملی در صنعت را با چالش مواجه خواهد کرد. به عبارت دیگر از بین رفتن خواص آبگریزی سطوح در اثر قرار گرفتن آنها در محیط‌های خورنده مثل محیط‌های اسیدی و بازی منجر به مطالعات و تحقیقات بیشتر جهت تجاری‌سازی و استفاده عملی از آنها شده است. در



شکل ۹- زاویه تماس استاتیک قطرات آب قرار گرفته بر سطح نمونه یک بعد از قرارگیری در محلول با pH های مختلف به صورت تابعی از زمان



شکل ۱۰- زاویه تماس استاتیک قطرات آب قرار گرفته بر سطح نمونه سه بعد از قرارگیری در محلول با pH های مختلف به صورت تابعی از زمان

پایداری شیمیایی نسبتاً خوبی به‌ویژه در محیط‌های اسیدی و بازی متوسط برخوردار است و قابلیت استفاده از این سطوح در بسیاری از فرایندهای مختلف از جمله به‌عنوان فیلترهای جدا کننده آب و روغن در صنعت امکان‌پذیر است.

۴- نتیجه‌گیری

استفاده از پلی‌اتیلن گلاکول به‌عنوان افزودنی آلی منجر به رشد یکنواخت ZnO با دانسیته بالا بر سطح توری فولادی شده و سبب یکنواختی و افزایش کیفیت پوشش نهایی می‌شود. این ویژگی سبب یکنواخت شدن رفتار ترشوندگی سطح و کاهش انحراف معیار مقادیر زاویه تماس استاتیک نمونه‌های ساخته شده می‌شود. نوع ماده بازی استفاده شده در مرحله سنتز بر مورفولوژی فیلم نهایی و به تبع آن بر رفتار ترشوندگی سطح تأثیرگذار است. افزودنی‌های آلی مثل پلی‌اتیلن گلاکول

داده شده در pH های ۲، ۹ و ۱۱ کاهش پیدا کرده است. این نتایج نشان می‌دهد که سطح از پایداری شیمیایی بالا در محیط‌های اسیدی و بازی متوسط برخوردار است در حالی که در محیط‌های شدیداً اسیدی و بازی پایداری شیمیایی کمتر بوده و احتمال تخریب سطح وجود دارد. شکل (۱۰) نتایج زاویه تماس استاتیک قطره آب را بر سطح نمونه سه بعد از قرارگیری در محلول‌های با pH مختلف به صورت تابعی از زمان ارائه می‌کند. این‌گونه برداشت می‌شود که این سطح نیز مشابه با نمونه یک از پایداری شیمیایی خوب در محدوده pH ۴ تا ۸ برخوردار است و زاویه تماس استاتیک تغییر چندان محسوسی ندارد. همچنین برای pH های کمتر از ۴ و یا بیشتر از ۸ پایداری شیمیایی کمتر بوده است. علت این پدیده احتمالاً به دلیل واکنش ZnO غیرهیدراته در محیط‌های بازی و تخریب سطح باشد. به‌طور کلی این نتایج نشان می‌دهد که سطوح فوق‌آبگریز ساخته شده از

درجه عملکرد فوق آبرگریزی بهتری دارند و می‌توانند برای کاربردهای عملی آتی مورد استفاده قرار بگیرند. بررسی رفتار آبرگریزی سطوح ساخته شده نشان داد که نمونه سنتز شده با هگزامتیلن تترامین و غلظت ۰/۰۵ میلی مولار پلی اتیلن گلیکول با زاویه تماس استاتیک حدود ۱۵۸ درجه و پسماند زاویه تماس ۳/۶ درجه به‌عنوان نمونه بهینه از جهت خواص فوق آبرگریزی شناخته شده است. بررسی پایداری شیمیایی نمونه‌های ساخته شده نشان داد که نمونه‌های فوق آبرگریز از پایداری شیمیایی بالا به‌ویژه در محیط‌های اسیدی و بازی متوسط برخوردار هستند و همچنان رفتار فوق آبرگریز نشان می‌دهند.

به‌عنوان عامل تأثیرگذار روی مورفولوژی و همچنین به‌عنوان عامل پوششی عمل کرده و سبب تقویت هسته‌زایی غیرهمگن و همچنین رشد ZnO با مورفولوژی‌های مختلف روی سطح می‌شود. بررسی نتایج آبرگریزی نشان داد که استفاده از آمونیاک در مرحله سنتز منجر به رشد صفحات میکروساختار ZnO بر سطح توری فولادی شده و اضافه کردن پلی اتیلن گلیکول به‌عنوان افزودن آلی منجر به تغییر مورفولوژی و تشکیل میکرو- نانو ساختار گلسان روی سطح می‌شود. نتایج بررسی‌ها نشان داد که نمونه‌های سنتز شده با هگزامتیلن تترامین و NH_3 بدون حضور افزودنی آلی به‌ترتیب با زاویه‌های تماس استاتیک ۱۵۱/۱ و ۱۵۰ درجه و همچنین پسماند زاویه تماس کمتر از ۵

واژه‌نامه

1. optofluidic devices
2. oxygen defects
3. aging samples
4. organic additive
5. polyethylene glycol
6. ethanol 8 oscillation
7. Aceton
8. X-ray diffation (XRD)
9. Oscillation

10. advancing
11. receding
12. capping agent
13. wurtzite
14. Cassie-Baxter
15. non-wetting surfaces
16. submicron
17. surface topography
18. threshold value

مراجع

1. Celia, E., Darmanin, T., Taffin de Givenchy, E., and Amigoni, G., "Recent Advances in Designing Superhydrophobic Surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 402, pp. 1-18, 2013.
2. Chen, A., Peng, X., Koczur, K., and Miller, B., "Super-hydrophobic Tin Oxide Nanoflowers", *Chemical Communications*, pp. 1964-1965, 2004.
3. Wermuth, L., Kolb, M., Mertens, T., Strobl, T., and Raps, D., "Superhydrophobic Surfaces Based on Self-organized TiO_2 -nanotubes", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 87, pp. 242-249, 2015.
4. Rezaei, S., Seyfi, J., Hejazi, I., Davachi, S. M., and Khonakdar, H. A., "POSS Fernlike Structure as a Support for TiO_2 Nanoparticles in Fabrication of Superhydrophobic Polymer-based Nanocomposite Surfaces", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 520, pp. 514-521, 2017.
5. Taghvaei, E., Moosavi, A., Nouri-Borujerdi, A., Daeian, M. A., and Vafaiejad, S., "Superhydrophobic Surfaces with a Dual-layer Micro- and Nanoparticle Coating for Drag reduction", *Energy*, Vol. 125, pp. 1-10, 2017.
6. Chen, T., Ge, S., Liu, H., Sun, Q., Zhu, W., Yan, W., and Qi, J., "Fabrication of Low Adhesive Superhydrophobic Surfaces using Nano Cu/ Al_2O_3 Ni-Cr Compositated Electro-brush Plating", *Applied Surface Science*, Vol. 356, pp. 81-90, 2015.
7. Barshilia, H. C., Selvakumar, N., Pillai, N., Devi, L. M., and Rajam, K. S., "Wettability of ZnO: A Comparison of Reactively Sputtered; Thermally Oxidized and Vacuum Annealed Coatings", *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 4410-4417, 2011.
8. Shinde, V. R., Gujar, T. P., Lokhande, C. D., Mane, R. S., and Han, S. -H., "Use of Chemically Synthesized ZnO Thin Film as a Liquefied Petroleum Gas Sensor", *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 137, pp. 119-125, 2007.
9. Wang, M., Kim, E. J., Hahn, S. H., Park, C., and Koo, K. -K., "Controlled Crystal Growth and

- Crystallite Orientation in ZnO Films/Nanorods Prepared by Chemical Bath Deposition: Effect of Solvent”, *Crystal Growth & Design*, Vol. 8, pp. 501-506, 2008.
10. Latthe, S. S., Gurav, A. B., Maruti, C. S., and Vhatkar, R. S., “Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review”, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, Vol. 2, pp. 76-94, 2012.
 11. Poorebrahimi, S., and Norouzbeigi, R., “A Facile Solution-immersion Process for the Fabrication of Superhydrophobic Gibbsite Films with a Binary Micro-nano Structure: Effective Factors Optimization via Taguchi Method”, *Applied Surface Science*, Vol. 356, pp. 157-166, 2015.
 12. Milionis, A., Loth, E., and Bayer, I. S., “Recent Advances in the Mechanical Durability of Superhydrophobic Materials”, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 229, pp. 57-79, 2016.
 13. Robin, H. A. R., and Marmur, A., *Non-wettable Surfaces: Theory, Preparation and Applications*, 1st ed., p. 391, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 2017.
 14. Valipour Motlagh, N., Birjandi, F. C., and Sargolzaei, J., “Super-non-wettable Surfaces: A Review”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 448, pp. 93-106, 2014.
 15. Senez, V., Thomy, V., and Dufour, R., *Characterization Techniques for Super Non-Wetting Surfaces*, in: *Nanotechnologies for Synthetic Super Non-Wetting Surfaces*, p.109, John Wiley & Sons, Inc, 2014.
 16. Poornajar, M., Marashi, P., Haghshenas Fatmehsari, D., and Kolahdouz Esfahani, M., “Synthesis of ZnO Nanorods via Chemical Bath Deposition Method: The Effects of Physicochemical Factors”, *Ceramics International*, Vol. 42, pp. 173-184, 2016.
 17. Siddaramanna, A., Saleema, N., and Sarkar, D. K., “A Versatile Cost-effective and One Step Process to Engineer ZnO Superhydrophobic Surfaces on Al Substrate”, *Applied Surface Science*, Vol. 311, pp. 182-188, 2014.
 18. Tian, D., Zhang, X., Wang, X., Zhai, J., and Jiang, L., “Micro/nanoscale Hierarchical Structured ZnO Mesh Film for Separation of Water and Oil”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 13, pp. 14606-14610, 2011.
 19. Kwak, G., Seol, M., Tak, Y., and Yong, K., “Superhydrophobic ZnO Nanowire Surface: Chemical Modification and Effects of UV Irradiation”, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, pp. 12085-12089, 2009.
 20. Gao, Y., Gereige, I., El Labban, A., Cha, D., Isimjan, T. T., and Beaujuge, P. M., “Highly Transparent and UV-Resistant Superhydrophobic SiO₂-Coated ZnO Nanorod Arrays”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 6, pp. 2219-2223, 2014.
 21. Tang, L., Zhou, B., Tian, Y., Sun, F., Li, Y., and Wang, Z., “Synthesis and Surface Hydrophobic Functionalization of ZnO Nanocrystals via a Facile One-step Solution Method”, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 139, pp. 642-648, 2008.
 22. Li, H., Li, Y., and Liu, Q., “ZnO Nanorod Array-coated Mesh Film for the Separation of Water and Oil”, *Nanoscale Research Letters*, Vol. 8, pp. 1-6, 2013.
 23. Feng, X., Feng, L., Jin, M., Zhai, J., Jiang, L., and Zhu, D., “Reversible Super-hydrophobicity to Super-hydrophilicity Transition of Aligned ZnO Nanorod Films”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 126, pp. 62-63, 2004.
 24. Qi, G., Zhang, H., and Yuan, Z., “Superhydrophobic Brocades Modified with Aligned ZnO Nanorods”, *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 662-667, 2011.
 25. Gurav, A. B., Latthe, S. S., Vhatkar, R. S., Lee, J. -G., Kim, D. -Y., Park, J. -J., and Yoon, S. S., “Superhydrophobic Surface Decorated with Vertical ZnO Nanorods Modified by Stearic Acid”, *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 7151-7160, 2014.
 26. Ennaceri, H., Wang, L., Erfurt, D., Riedel, W., Mangalgi, G., Khaldoun, A., El Kenz, A., Benyoussef, A., and Ennaoui, A., “Water-resistant Surfaces using Zinc Oxide Structured Nanorod Arrays with Switchable Wetting Property”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 299, pp. 169-176, 2016.
 27. Kuan, C. Y., Hon, M. H., Chou, J. M., and Leu, I. C., “Wetting Characteristics on Micro/Nanostructured Zinc Oxide Coatings”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 156, pp. J32-J36, 2009.
 28. Sasmal, A. K., Mondal, C., Sinha, A. K., Gauri, S. S., Pal, J., Aditya, T., Ganguly, M., Dey, S., and Pal, T., “Fabrication of Superhydrophobic Copper Surface on Various Substrates for Roll-off, Self-Cleaning, and Water/Oil Separation”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 6, pp. 22034-22043, 2014.
 29. Khorsand, S., Raeissi, K., Ashrafizadeh, F., and Arenas, M. A., “Super-hydrophobic Nickel-Cobalt Alloy Coating with Micro-nano Flower-like Structure”, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 273, pp. 638-646, 2015.
 30. Gromyko, I., Krunks, M., Dedova, T., Katerski, A., Klauson, D., and Oja Acik, I., “Surface Properties of Sprayed and Electrodeposited ZnO Rod Layers”, *Applied Surface Science*, Vol. 405, pp. 521-528, 2017.
 31. Feng, W., Wang, B., Huang, P., Wang, X., Yu, J., and Wang, C., “Wet Chemistry Synthesis of ZnO Crystals with Hexamethylenetetramine (HMTA):

- Understanding the Role of HMTA in the Formation of ZnO Crystals”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 41, pp. 462-469, 2016.
32. Parize, R., Garnier, J., Chaix-Pluchery, O., Verrier, C., Appert, E., and Consonni, V., “Effects of Hexamethylenetetramine on the Nucleation and Radial Growth of ZnO Nanowires by Chemical Bath Deposition”, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, pp. 5242-5250, 2016.
 33. Cheng, S. L., Syu, J. H., Liao, S. Y., Lin, C. F., and Yeh, P. Y., “Growth Kinetics and Wettability Conversion of Vertically-aligned ZnO Nanowires Synthesized by a Hydrothermal Method”, *RSC Advances*, Vol. 5, pp. 67752-67758, 2015.
 34. Wang, F., Qin, X., Zhu, D., Meng, Y., Yang, L., and Ming, Y., “PEG-assisted Hydrothermal Synthesis and Photoluminescence of Flower-like ZnO Microstructures”, *Materials Letters*, Vol. 117, pp. 131-133, 2014.
 35. Duan, J., Huang, X., and Wang, E., “PEG-assisted Synthesis of ZnO Nanotubes”, *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 1918-1921, 2006.
 36. Parra, M. R., and Haque, F. Z., “Poly (Ethylene Glycol) (PEG)-assisted Shape-controlled Synthesis of One-dimensional ZnO Nanorods”, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, Vol. 126, pp. 1562-1566, 2016.
 37. Caicedo, N., Thomann, J. S., Leturcq, R., and Lenoble, D., “Aspect Ratio Improvement of ZnO Nanowires Grown in Liquid Phase by using Step-by-step Sequential Growth”, *CrystEngComm*, Vol. 18, pp. 5502-5511, 2016.
 38. Du, X., Huang, X., Li, X., Meng, X., Yao, L., He, J., Huang, H., and Zhang, X., “Wettability Behavior of Special Microscale ZnO Nail-coated Mesh Films for Oil-water Separation”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 458, pp. 79-86, 2015.
 39. Coninck, J. de, Dunlop, F., and Huillet, T., “Wetting in 1+1 Dimensions with Two-scale Roughness”, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Vol. 438, pp. 398-415, 2015.
 40. Bormashenko, E., Bormashenko, Y., Stein, T., Whyman, G., and Bormashenko, E., “Why Do Pigeon Feathers Repel Water? Hydrophobicity of Pennae, Cassie-Baxter Wetting Hypothesis and Cassie-Wenzel Capillarity-Induced Wetting Transition”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 311, pp. 212-216, 2007.
 41. Cassie, A. B. D., and Baxter, S., “Wettability of Porous Surfaces”, *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 40, pp. 546-551, 1944.
 42. Li, L., Roethel, S., Breedveld, V., and Hess, D. W., “Creation of Low Hysteresis Superhydrophobic Paper by Deposition of Hydrophilic Diamond-like Carbon Films”, *Cellulose*, Vol. 20, pp. 3219-3226, 2013.
 43. Mundo, R. Di, Bottiglione, F., and Carbone, G., “Cassie state robustness of plasma generated randomly nano-rough surfaces”, *Applied Surface Science*, Vol. 316, pp. 324-332, 2014.
 44. Bormashenko, E., Bormashenko, Y., Whyman, G., Pogreb, R., and Stanevsky, O., “Micrometrically Scaled Textured Metallic Hydrophobic Interfaces Validate the Cassie-Baxter Wetting Hypothesis”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 302, pp. 308-311, 2006.
 45. Shirtcliffe, N. J., McHale, G., Newton, M. I., and Perry, C. C., “Wetting and Wetting Transitions on Copper-based Super-hydrophobic Surfaces”, *Langmuir*, Vol. 21, pp. 937-943, 2005.
 46. Abdelsalam, M. E., Bartlett, P. N., Kelf, T., and Baumberg, J., “Wetting of Regularly Structured Gold Surfaces”, *Langmuir*, Vol. 21, pp. 1753-1757, 2005.
 47. Johnson, R. E., and Dettre, R. H., “Contact Angle Hysteresis, in: Contact Angle, Wettability, and Adhesion”, *American Chemical Society*, pp. 112-135, 1964.
 48. Marmur, A., “Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be?”, *Langmuir*, Vol. 19, pp. 8343-8348, 2003.
 49. Miwa, M., Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K., and Watanabe, T., “Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces”, *Langmuir*, Vol. 16, pp. 5754-5760, 2000.
 50. Leese, H., Bhurtun, V., Lee, K. P., and Mattia, D., “Wetting Behaviour of Hydrophilic and Hydrophobic Nanostructured Porous Anodic Alumina”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 420, pp. 53-58, 2013.
 51. Cengiz, U., and Elif Cansoy, C., “Applicability of Cassie-Baxter equation for superhydrophobic fluoropolymer-silica composite films”, *Applied Surface Science*, Vol. 335, pp. 99-106, 2015.
 52. Erbil, H. Y., *Contact Angle of Liquid Drops on Solids*, in: *Surface Chemistry*, p 308, Blackwell Publishing Ltd, 2009.
 53. Erbil, H. Y., McHale, G., Rowan, S. M., and Newton, M. I., “Determination of the Receding Contact Angle of Sessile Drops on Polymer Surfaces by Evaporation”, *Langmuir*, Vol. 15, pp. 7378-7385, 1999.
 54. De Gennes, P. G., Brochard-Wyart, F., and Quere, D., *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, Springer, New York, 2004.
 55. Matin, A., Merah, N., and Ibrahim, A., “Superhydrophobic and Self-cleaning Surfaces Prepared from a Commercial Silane using a Single-step Drop-coating Method”, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 99, pp. 322-329, 2016.
 56. Zhu, T., Cai, C., Guo, J., Wang, R., Zhao, N., and Xu, J., “Ultra Water Repellent Polypropylene

Surfaces with Tunable Water Adhesion”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 9, pp. 10224-10232, 2017.

57. Lafuma, A., and Quere, D., “Superhydrophobic States”, *Nature Materials*, Vol. 2, pp. 457-460, 2003.
58. Tian, D., Guo, Z., Wang, Y., Li, W., Zhang, X., Zhai, J., and Jiang, L., “Phototunable Underwater Oil Adhesion of Micro/Nanoscale Hierarchical-Structured ZnO Mesh Films with Switchable Contact Mode”, *Advanced Functional Materials*, Vol. 24, pp. 536-542, 2014.
59. Raji, R., and Gopchandran, K. G., “ZnO Nanostructures with Tunable Visible Luminescence: Effects of Kinetics of Chemical Reduction and Annealing”, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, Vol. 2, pp. 51-58, 2017.
60. Laurenti, M., Cauda, V., Gazia, R., Fontana, M., Rivera, V. F., Bianco, S., and Canavese, G., “Wettability Control on ZnO Nanowires Driven by Seed Layer Properties”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 2013, pp. 2520-2527, 2013.
61. Yadav, K., Mehta, B. R., Bhattacharya, S., and Singh, J. P., “A Fast and Effective Approach for Reversible Wetting-Dewetting Transitions on ZnO Nanowires”, *Scientific Reports*, Vol. 6, pp. 35073-35082, 2016.