

ساخت سطوح آبراب‌گریز مس با ایجاد میکرو نانو ساختار به روش الکتروشیمیایی و پوشش دهی با لایه‌ی آب‌گریز کننده

حمیدرضا طالش بهرامی

حمید صفاری*

علی رستم نژاد

غلامرضا شهریاری

دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

دانشیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

استادیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

چکیده

سطوح آبراب‌گریز کاربردهای گسترده‌ای نظیر بهبود انتقال گرما، کاهش خوردگی سطح و کاهش نیروی پسا دارند. در این تحقیق با یک فرایند الکتروشیمیایی درون الکترولیت دو جزئی آبی پتاسیم پرسولفات و سدیم هیدروکسید، ساختارهای میکرو/نانو بر روی فلز مس ایجاد شده و برای کاهش انرژی سطحی از پوشش اکتادکان‌تیول استفاده شده است. در ادامه اثر پارامترهایی نظیر زمان فرآیند و غلظت اجزاء الکترولیت بر بهبود زاویه تماس بررسی شده است. برای بررسی میکرو/نانو ساختارهای ایجاد شده، عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی در شرایط مختلف فرآیند تهیه و بررسی شده است. همچنین با انجام آنالیز پراش اشعه X، مشخص شد که ساختارهای به وجود آمده بر روی سطح از جنس اکسید مس (I) است. بیشترین زاویه تماس در ۱۰ دقیقه فرایند الکتروشیمیایی و پوشش‌دهی ۲۴ ساعته با ماده انرژی سطحی پایین به میزان ۱۵۸/۸ درجه به دست آمد. میزان پایداری سطوح در برابر هوا، آب خالص و آب دریا بررسی شده و نمونه‌ها در مجاورت هوا در طی ۶ هفته، خاصیت آبراب‌گریزی خود را حفظ کرده و پایداری خوبی در برابر آب و آب دریا نشان دادند. **واژه‌های کلیدی:** آبراب‌گریزی، فرایند الکتروشیمیایی، زاویه تماس، میکرو نانو ساختار، انرژی سطحی.

Production of copper superhydrophobic surfaces with micro-nano structuring using an electrochemical process and coating with hydrophobic promoter

H. R. Talesh Bahrami

H. Saffari

A. Rostamnejad

Gh.R. Shahriari

School of Mechanical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

School of Mechanical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

School of Mechanical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

School of Mechanical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

Abstract

Superhydrophobic surfaces have extensive applications like as heat transfer improvement, surface corrosion reduction, and fluid drag reduction. In this research, micro-nano structures were grown on the copper using an electrochemical process. The electrolyte is a two-component solution composing of Potassium persulfate and Sodium hydroxide. An octa-decane-thiol coating is used to reduce the surface energy. In the following, effects of different parameters including the duration of the process and the concentration of electrolyte components on the contact angle increment are examined. To investigate the created micro/nano structures building block scanning electron microscopy pictures in different conditions were taken and inspected. X-ray diffraction analysis of samples' surfaces showed that micro-nano structures are copper oxide (I). The maximum contact angle of 158.8 degrees was reached after 10 minute of electrochemical process and 24 hour of coating with low surface energy. Also, the durability of the samples exposing to the open air, pure water and seawater are studied. The samples retained their superhydrophobicity property after up to 6 weeks of exposition to the air; in addition, they showed good durability in contact with pure water and sea water.

Keywords: Superhydrophobicity, electrodeposition, contact angle, micro-nano structure, surface energy.

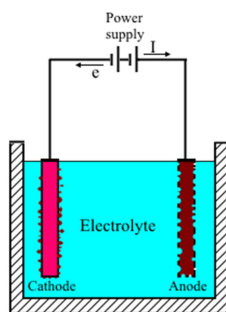
معروف‌ترین و شناخته شده‌ترین سطوح طبیعی آب‌گریز به شمار می‌رود [۴]. زاویه تماس بیش از ۱۶۰ درجه و زاویه لغزش کمتر از ۴ درجه این سطح باعث می‌شود که آب بر روی آن به‌صورت قطره در آمده و به‌راحتی سر بخورد و تمام ذرات و گرد و غبار چسبیده به سطح را با خود برده و آن را تمیز نگه دارد [۴]. مشاهده این ویژگی موجب انگیزه‌ای برای مطالعات وسیع بنیادی در زمینه ساخت سطوح آبراب‌گریز مصنوعی شده است. زبری در ابعاد میکرو و نانو و انرژی سطحی پایین این سطوح دو عامل مهم در شکل‌گیری خاصیت

۱- مقدمه

سطوح آبراب‌گریز^۱ کاربردهای گسترده‌ای در صنایع و علوم مرتبط با مهندسی مکانیک، نظیر کاهش نیروی پسا [۱]، افزایش انتقال گرما [۲] و تولید سطوح خود تمیز شونده و ضد یخ‌زدگی در بدنه هواپیما [۳] دارد. در طول دهه اخیر تحقیقات گسترده‌ای در خصوص ساخت سطوح آبراب‌گریز انجام شده است. سطح برگ نیلوفر آبی یکی از

¹ Superhydrophobic surfaces

اند. یک سلول الکتروشیمیایی به صورت طرحواره در شکل ۱ نشان داده شده است. در این سلول زبری بر روی کاتد و خوردگی بر روی آند ایجاد شده است؛ یعنی به طور هم‌زمان هم ماشین‌کاری و هم نشست الکتروشیمیایی به وقوع پیوسته است. در مقالات و منابع از روش‌های الکتروشیمیایی متعددی برای ایجاد زبری بر روی آند و یا کاتد به منظور تولید سطوح ابرآب‌گریز استفاده شده است. به عنوان مثال، وو و همکاران [۱۷] برای ایجاد سطح ابرآب‌گریز بر روی آلومینیوم از روش آنودایزینگ استفاده کردند. در این تحقیق پس از عمل آنودایزینگ درون الکترولیت سولفوریک اسید^{۱۵}، نمونه‌ها با ماده‌ی پلی‌پروپیلن^{۱۶} پوشش‌دهی شده و زاویه تماس قطره ۱۶۲ درجه به دست آمده است. صفاری و همکاران [۱۸] با استفاده از روش آنودایزینگ روی آلومینیوم (۱۰۵۰) سطوح آب‌گریز تولید کرده و سپس اثر پارامترهای مختلف نظیر نوع الکترولیت، جریان و زمان فرایند را مورد بررسی قرار دادند. هنگ و همکاران [۱۹] با استفاده از روش الکترونشست بر روی سطوح نیکلی میکرو-نانوساختار ایجاد کرده و زاویه‌ی تماس ۱۵۴ درجه گزارش کردند. سانگ و همکاران [۲۰] با استفاده از ماشین‌کاری الکتروشیمیایی زبری‌های لازم را بر روی سطح آلومینیوم ایجاد کرده و سپس با پوشش‌دهی سطح با فلئوروآلکیل سیلان^{۱۷} تراز انرژی سطحی را کاهش داده و زاویه تماس حدود ۱۶۴ درجه ایجاد کردند. جیمینگ و همکاران [۲۱] با استفاده از روش یک مرحله‌ای الکترونشست و الکترولیت تترا دکانوتیک اسید^{۱۸} توانستند سطوح مس ابرآب‌گریز تولید کنند. رن و همکاران [۲۲] بر روی زیرلایه‌ای از جنس طلا، با کمک الکترونشست دو مرحله‌ای درون الکترولیت دو جزئی، زبری گل‌کلم مانند به وجود آوردند. سپس با اصلاح سطح با ماده‌ی فلورو آلکیل سیلان سطوح ابرآب‌گریز با زاویه تماس ۱۶۲ درجه و زاویه لغزش کمتر از ۱۰ درجه ایجاد کردند. مهم‌ترین ویژگی مثبت روش‌های الکتروشیمیایی، علاوه بر ارزان بودن و کنترل بسیار خوب فرایند (با کنترل جریان، نوع و غلظت محلول الکترولیت)، قابلیت استفاده آن‌ها برای ایجاد پوشش یا ساختار در هندسه‌های پیچیده است. با این حال، همان‌طور که مرور منابع فوق نشان می‌دهد گستردگی محدوده‌ی پارامترهای تأثیرگذار، حوزه‌ی تحقیقات درباره‌ی فرایندهای الکتروشیمیایی را کماکان باز نگه داشته است.



شکل ۱- طرح‌واره یک سلول شیمیایی

ابرآب‌گریزی در آن‌ها است [۵]. طیف وسیعی از روش‌های تولید زبری به منظور تولید سطوح ابرآب‌گریز از قبیل سل ژل^۱ [۶]، اچینگ مکانیکی^۲ [۷]، انباشت به روش تیخیر شیمیایی^۳ [۸]، تقویت نمایی رشد یک چند لایه^۴ [۹]، اچینگ شیمیایی^۵ [۱۰]، اکسیداسیون [۱۱]، طرح‌نگاری نوری^۶ [۱۲] و غیره در منابع و مقالات گزارش شده است. به عنوان مثال کیو و همکاران [۱۳] با غوطه‌ور کردن مس و فولاد درون محلول نیتریک اسید^۷ و هیدروژن پراکسید^۸ ویژگی ابرآب‌گریزی را روی سطوح ایجاد کرده و زاویه تماس بالای ۱۵۰ درجه گزارش کردند. طالش‌بهرامی و همکاران [۱۴] با روش اکسیداسیون و پوشش‌دهی با اکتادسیل مرکاپتان^۹، سطوح ابرآب‌گریز مس تولید کرده و اثر پارامترهای مختلف نظیر زمان فرایند، دما و غیره را بررسی کرده و مقادیر بهینه مربوط به آن‌ها را گزارش کردند. نوری و همکاران [۱۵] با روش نشست شیمیایی بخار، سطح ابرآب‌گریز با زاویه تماس ۱۶۰ درجه و زاویه لغزش کمتر از ۵ درجه به دست آوردند. آن‌ها با نشانیدن بخار متیل‌تری‌کلوسیلان^{۱۰} بر روی ذرات آلومینیوم، سطح ابرآب‌گریز تولید کردند. احمدی و همکاران [۱۶] ابتدا با استفاده از روش اچینگ بر روی فلز مس زبری ایجاد کرده و سپس با استفاده استتاریک اسید^{۱۱} انرژی سطحی را کاهش داده و سطوح ابرآب‌گریز تولید کردند.

یک دسته از روش‌هایی که برای ایجاد زبری مورد نیاز در تولید سطوح ابرآب‌گریز در منابع و مقالات مورد استفاده قرار داده شده، روش‌های مبتنی بر الکتروشیمی هستند. روش‌های الکتروشیمیایی در حقیقت پلی میان الکتروسیته و شیمی هستند و عامل ارتباط دهنده‌ی این دو نیز الکترون است. در فرایند الکتروشیمیایی دو الکترون به نام آند و کاتد وجود دارد که توسط یک محلول به نام الکترولیت به هم ارتباط داده می‌شوند. الکترون نیز ضمن واکنش‌های اکسایش و کاهش در آند و کاتد تبادل می‌شود. در صورتیکه عملیات کاهش و اکسایش در آند و کاتد در یک سلول الکتروشیمیایی به صورت خودبه‌خودی صورت گیرد سلول گالوانی نامیده می‌شود. سلول‌های گالوانی را می‌توان برای تولید انرژی الکتریکی به کار گرفت. گاهی اوقات می‌توان با صرف انرژی خارجی (اعمال جریان خارجی) فرایند کاهش و اکسایش در آند و کاتد را به سمت دلخواه پیش برد که در این صورت آن سلول الکترولیتی نامیده می‌شود. روش‌های الکتروشیمیایی مبتنی بر سلول الکترولیتی همچون الکترونشست^{۱۲}، ماشین‌کاری الکتروشیمیایی^{۱۳} و آنودایزینگ^{۱۴} کاربردهای گسترده‌ای در صنعت نظیر ایجاد پوشش‌های ضد خوردگی، جلادهی و غیره استفاده دارند. همین‌طور، برخی از این روش‌ها برای ایجاد زبری به منظور تولید سطوح ابرآب‌گریز مورد استفاده قرار گرفته-

1 Sol-gel
 2 Mechanical Etching
 3 Chemical vapor deposition
 4 Amplified Exponential Growth of a Multilayer
 5 Chemical etching
 6 Photolithography
 7 Nitric Acid
 8 Hydrogen peroxide
 9 n-Octadecyl mercaptan
 10 Chemical vapor deposition
 11 Stearic acid
 12 Electrodeposition
 13 Electrochemical machining
 14 Anodizing

15 Sulfuric Acid
 16 Polly propylene
 17 Fluoroalkyl silane
 18 n-tetradecanoic acid

۲-۲- اندازه‌گیری

پیکره‌بندی سطح نمونه‌ها با استفاده از دستگاه عکس‌برداری روبشی الکترونی^۵ دانشکده فیزیک دانشگاه علم و صنعت ایران و آنالیز ساختار شیمیایی روی سطح توسط آزمایشگاه تخصصی آنالیز مواد شرکت بیم گستر تابان انجام شده است. زاویه تماس نمونه‌های ابرآب‌گریز شده پس از خشک شدن و گذشت ۳ روز اندازه‌گیری شده است. برای این کار عکس‌های مناسب از قطرات با حجم ۵ میکرو لیتر بر روی شش مکان مختلف بر روی سطح تهیه شده و سپس زاویه با نرم‌افزار z image [۲۴] محاسبه شده و مقدار میانگین گزارش شده است.

۳- نتایج

در این بخش اثر پارامترهای مختلف اعم از زمان فرایند الکتروشیمیایی، غلظت الکترولیت، جریان الکتریکی و زمان پوشش‌دهی بر میزان آب‌گریزی سطح مورد بررسی قرار گرفته‌اند. همچنین میزان پایداری نمونه‌ها در برابر هوا، آب و آب دریا نیز بررسی شده است. پیکره‌بندی و ساختار شیمیایی سطح به دست آمده با نمودارها و عکس گزارش می‌شود.

۳-۱- تأثیر جریان الکتریکی و زمان فرایند

الکتروشیمیایی

برای بررسی تأثیر جریان الکتریکی و زمان فرایند الکتروشیمیایی آزمایش بر میزان آب‌گریزی سطح، فرایند با الکترولیت آبی، با اجزا ۱ درصد وزنی پتاسیم پرسولفات و ۴ درصد وزنی سدیم هیدرواکسید و در جریان‌های الکتریکی مستقیم ۱۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع انجام شده است. نمودار وابستگی زاویه تماس سطح به زمان انجام فرایند الکتروشیمیایی با سه جریان الکتریکی مختلف در شکل ۲ نمایش داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲-الف مشاهده می‌شود، با گذشت زمان فرایند الکتروشیمیایی، زاویه تماس رفته رفته افزایش یافته تا در زمان ۱۵ دقیقه به بیشترین مقدار خود در جریان الکتریکی مستقیم ۱۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع می‌رسد. تغییرات زاویه‌ی تماس با زمان را می‌توان این‌گونه تفسیر کرد که در ابتدا با شروع فرایند الکتروشیمیایی میکرو ساختارها بر روی سطح تشکیل می‌شود و این موضوع با توجه به نظریه کیسی-باکستر^۶ قابل تفسیر است. رابطه مربوط به نظریه باکستر به‌صورت زیر بیان می‌گردد [۵]:

$$\cos \theta^* = \phi (\cos \theta + 1) - 1 \quad (1)$$

که در آن θ^* زاویه تماس ظاهری سطح زبر شده، θ زاویه یانگ سطح صیقلی بوده، ϕ کسر جامد مماس با مایع و $\phi^* = 1 - \phi$ کسری از مایع زیر قطره که در تماس با هوا است را مشخص می‌کنند. ملاحظه می‌شود که با افزایش ϕ^* زاویه‌ی تماس بهبود می‌یابد. در حقیقت با افزایش ϕ^* سطح کمتری از مایع در تماس با سطح زیرین قرار گرفته و عمدتاً بر روی بسته‌هایی از هوا قرار می‌گیرد. جدول ۱ تغییرات ϕ^* نسبت به زمان فرایند الکتروشیمیایی در چگالی جریان ۱۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع نشان می‌دهد.

در این تحقیق با استفاده از یک روش دو مرحله‌ای شامل ایجاد زبری با روش الکتروشیمیایی و سپس کاهش انرژی سطح با محلول آب‌گریز کننده، سطوح ابرآب‌گریز تولید شده است. ترکیب الکترولیت آبی به کار گرفته شده، محلول دو جزئی پتاسیم پرسولفات^۱ و سدیم هیدرواکسید^۲ است. این ترکیب علاوه بر ارزانی و در دسترس بودن تاکنون برای ساخت سطح ابرآب‌گریز با فرایندهای الکتروشیمیایی استفاده نشده است. همچنین برای تعیین حالت بهینه ایجاد سطوح ابرآب‌گریز، اثر پارامترهای مختلف نظیر شدت جریان الکتریکی، غلظت الکترولیت، زمان فرایند و زمان پوشش‌دهی بر میزان آب‌گریزی سطح مطالعه شده است. علاوه بر این، ساختار سطح نمونه‌های زبر شده با میکروسکوپ الکترونی مطالعه شده و پایداری نمونه‌ها در تماس با آب دی‌یونیزه، هوا و نیز آب دریا بررسی و گزارش شده است.

۲- آزمایش

۲-۱- مواد و آماده‌سازی

نمونه‌های مسی با خلوص ۹۹/۹۹ درصد در ابعاد ۲۵ میلی‌متر در ۲۵ میلی‌متر و با ضخامت ۲ میلی‌متر آماده شدند. نیتریک اسید، استون^۳، اتانول و پتاسیم پرسولفات و اکتادکان‌تیول^۴ تولیدی شرکت مرک آلمان و سدیم هیدرواکسید مورد نیاز نیز از شرکت قطران شیمی ایران تهیه شد. قبل از انجام فرایند نشست الکتروشیمیایی، نمونه‌های مسی ابتدا با آب و صابون شسته شدند. سپس با استفاده از سمباده‌های ۴۰۰، ۶۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ ساییده و صیقلی شده و با آب دی‌یونیزه شسته و خشک شدند. در گام بعد نمونه‌های مسی درون بشر حاوی استون به مدت ۵ دقیقه غوطه‌ور شده و سپس با آب دی‌یونیزه آبکشی شدند. برای زدودن اکسیدهای احتمالی برجای مانده بر روی سطح، نمونه‌ها درون محلول نیتریک اسید ۵ درصد، به مدت ۱ دقیقه قرار داده شده [۲۳] و بلافاصله بعد از خارج شدن از محلول با آب دی‌یونیزه شسته شدند. همان‌طور که گفته شد برای ایجاد زبری بر روی سطح از یک فرایند الکتروشیمیایی استفاده می‌شود. الکترولیت مورد استفاده برای انجام این کار محلول آبی پتاسیم پرسولفات و سدیم هیدرواکسید است. برای این کار، نمونه‌های مسی خشک شده از مرحله قبل به‌صورت موازی با فاصله مشخص به عنوان کاتد و آند رو به روی هم درون مایع الکترولیت ثابت نگه داشته شده و جریان الکتریکی به‌وسیله منبع تغذیه به‌صورت جریان مستقیم اعمال می‌شود. در طول آزمایش از یک همزن مغناطیسی برای حفظ یکنواختی فرایند استفاده شده است. در این تحقیق مطالعه تنها بر روی کاتد صورت می‌گیرد. بدین ترتیب، پس از انجام فرایند الکتروشیمیایی، کاتد با آب دی‌یونیزه شسته شده و خشک می‌شود. سپس نمونه‌ها درون محلول اتانولیک اکتادکان‌تیول با غلظت ۲/۵ میلی مولار به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار داده شده تا انرژی سطحی آن‌ها کاهش پیدا کند. در تمام این مدت محلول با همزن مغناطیسی هم زده می‌شود. سپس نمونه‌ها از محلول خارج شده و با آب دی‌یونیزه آبکشی شده‌اند.

¹ Potassium persulfate

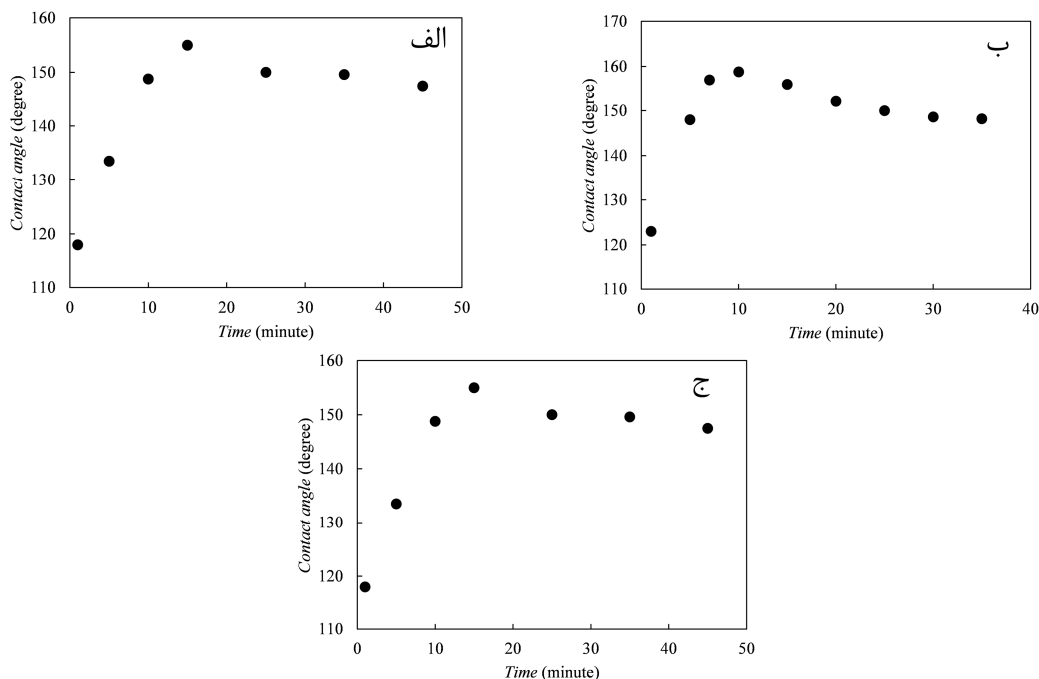
² Sodium hydroxide

³ Acetone

⁴ Octal decant thiol

⁵ Scanning Electron Microscopy (SEM)

⁶ Cassie -Baxter



شکل ۲- تغییرات زاویه تماس در ازای تغییرات زمان الکترونشست با جریان ثابت الف) ۱۰۰، ب) ۳۰۰ و ج) ۵۰۰ آمپر بر سانتیمتر مربع

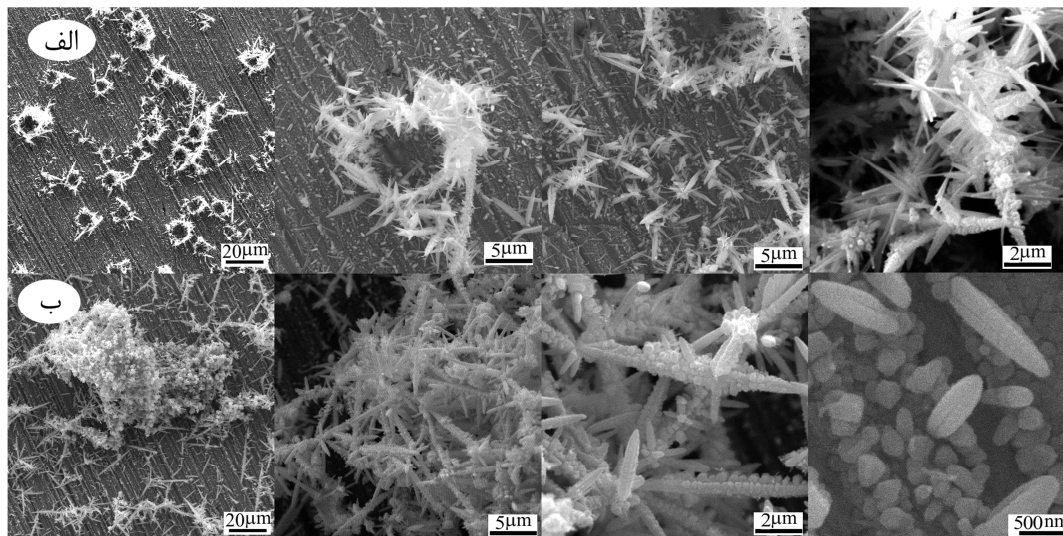
بسته‌های هوایی که بین میکرو نانو ساختارهای سطح در زیر قطره جمع می‌شوند با بیشتر شدن زمان فرایند الکتروشیمیایی افزایش می‌یابد تا جایی که در بهترین میزان زاویه تماس، ۹۱ درصد سطح زیرین قطره با هوا در تماس است و این وضعیت به قطره امکان غلتش در زاویه‌های خیلی کوچک را می‌دهد.

در شکل ۲- ب و شکل ۲- ج تغییرات زاویه تماس با زمان در چگالی جریان‌های جداگانه ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر ارائه شده است. در فرایند الکتروشیمیایی، پدیده هسته‌زایی و رشد ساختارهای جوانه زده، دو پدیده قابل توجه بر روی سطح کاند می‌باشند. اکسیدهای مس ابتدا بر روی سطح صاف و صیقلی مس جوانه زده و سپس رشد می‌کنند. این دو پدیده با سرعت‌های خاصی در حال رخ دادن هستند که زبری مطلوب را برای ابرآب‌گریزی به وجود می‌آورند. روند تغییرات زاویه تماس با زمان فرایند در چگالی‌های ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع تقریباً مشابه است. در چگالی جریان ۵۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، احتمالاً سرعت رشد ساختارها از سرعت هسته‌زایی پیشی گرفته [۲۵] و مانع رسیدن به ترکیب ایده‌آل میکرو نانو ساختار مطلوب برای دستیابی زاویه تماس بیشتر می‌شود. البته این افزایش سرعت رشد ساختارها باعث رسیدن سریع‌تر زاویه تماس به مقدار ۱۵۰ درجه در چگالی جریان ۵۰۰ نسبت به ۱۰۰ و ۳۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی یک نمونه بعد از فرایند الکترونشست در شکل ۳ نشان داده شده است.

جدول ۱- تغییرات ϕ^* (کسر سطح تماس قطره با هوا) با زمان فرایند الکتروشیمیایی در چگالی‌های مختلف بر حسب میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع

زمان الکترونشست (دقیقه)	چگالی جریان	زاویه تماس (درجه)	ϕ^* (%)
۱	۱۰۰	۱۱۸/۲	۵۲
	۳۰۰	۱۲۳/۵	۵۹
	۵۰۰	۱۲۴/۷	۶۰
۵	۱۰۰	۱۳۳/۵	۷۲
	۳۰۰	۱۴۸/۲	۸۷
	۵۰۰	۱۴۹/۱	۸۷
۷	۱۰۰	۱۴۸/۸	۸۷
	۳۰۰	۱۵۷/۱	۹۳
	۵۰۰	۱۵۲/۱	۸۹
۱۰	۱۰۰	۱۵۵/۳	۹۱
	۳۰۰	۱۵۸/۸	۹۴
	۵۰۰	۱۵۳/۴	۹۰
۱۵	۱۰۰	۱۵۰/۷	۸۸
	۳۰۰	۱۵۶	۹۲
	۵۰۰	۱۵۳/۳	۹۱
۲۰	۱۰۰	۱۴۹/۶	۸۸
	۳۰۰	۱۵۲/۱	۹۰
	۵۰۰	۱۵۰/۴	۸۲

ملاحظه می‌شود که درصد سطح قطره در تماس با هوا با حجم



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی بعد از انجام الف) ۱۰ دقیقه، ب) ۲۰ دقیقه فرایند الکتروشیمیایی با چگالی جریان 200 mA/cm^2

با دقت به شکل‌های ۲- الف، ب و ج ملاحظه می‌شود که به دلیل عدم تغییر در وضعیت تراکم میکرو نانو ساختارها در زمان‌های بالای فرایند الکتروشیمیایی (زمان‌های در حدود ۲۰ min به بالا) زاویه تماس نیز به صورت قابل توجهی تغییر نمی‌کند. پن و همکاران [۲۸] نیز با استفاده از همین ترکیب شیمیایی و روش اسپینگ برای ایجاد میکرو نانو ساختار بر روی فلز مس و ایجاد خاصیت آب‌گریزی استفاده کردند. در روش اسپینگ، اتم‌های مس با مولکول‌ها و اتم‌های محلول واکنش می‌دهند درحالی‌که در روش‌های الکتروشیمیایی پتانسیل شیمیایی بین دو الکترود ایجاد شده و برخی از یون‌ها در سطح کاتد کاهش یافته و به صورت یک پوشش در می‌آیند. تحقیق پن و همکاران [۲۸] نشان می‌دهد که با افزایش زمان فرایند، زاویه تماس سطح از حدود ۹۰ تا بالای ۱۶۰ درجه افزایش می‌یابد که روندی مشابه تحقیق فعلی است. لازم به ذکر است تحقیق پن و همکاران [۲۸] به لحاظ ماهیت روش انجام تحقیق (اعمال روش اسپینگ) کاملاً متفاوت با تحقیق فعلی (انجام فرایند الکتروشیمیایی) است. به علاوه در آن تحقیق فقط اثر زمان فرایند بر روی میزان آب‌گریزی بررسی شده، درحالی‌که در تحقیق فعلی پارامترهای متنوعی (شدت جریان الکتریکی، غلظت الکترولیت، زمان فرایند و زمان پوشش‌دهی بر میزان آب‌گریزی) بررسی شده و تلاش شده که یک نقطه بهینه نسبی برای پارامترهای فوق استخراج شود. به همین ترتیب میکرو نانو ساختارهای ایجاد شده در تحقیق پن و همکاران [۲۸] $\text{Cu}(\text{OH})_2$ و در تحقیق فعلی Cu_2O است. هیدرواکسید مس به نسبت به اکسید مس ناپایدارتر بوده و شرایط اتاق و در یک محلول بازی تبدیل به CuO می‌شود [۲۹].

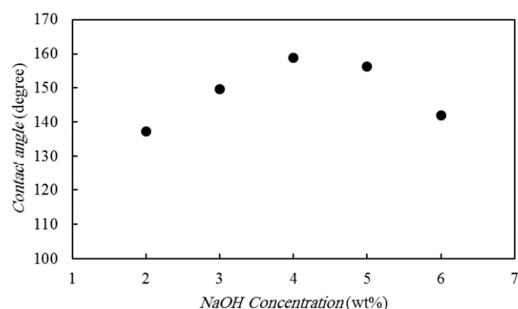
در جدول ۱ همچنین تغییرات کسر سطح تماس قطره با هوای در تله افتاده بین میکرو نانو ساختارها را در چگالی جریان‌های ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع ارائه شده است. مقادیر Φ^* برای هر دو شدت جریان روند افزایشی داشته و بر اساس نظریه باکستر منتج به افزایش زاویه تماس و لغزش بسیار آسان قطره بر روی سطح می‌شود. همان‌طور که گفته شد، برای بررسی نقش جریان الکتریکی، چگالی جریان‌های ۱۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع برای

در شکل ۳ ملاحظه می‌شود که ساختارهایی در اثر فرایند بر روی کاتد شکل گرفته است. بدین ترتیب ملاحظه می‌شود که هسته‌زایی بر روی برخی از نقاط سطح ایجاد شده و به مرور بلوره‌ها در همان نقاط رشد کرده و بزرگ شده‌اند. همچنین ملاحظه می‌شود که در شکل ۳- ب به دلیل اینکه زمان بیشتر بوده، بلوره‌ها بزرگ‌تر شده و تراکم ساختارها بیشتر شده است.

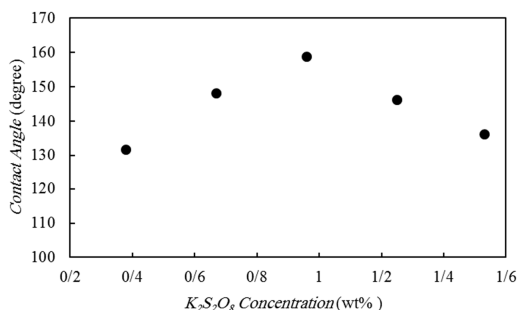
در شکل ۳- الف ملاحظه می‌شود که در بخش‌هایی از سطح ساختارهایی شبیه لانه پرند تشکیل شده که این ساختارها در ابعاد ۲ میکرومتر بهتر قابل مشاهده است. با بزرگ‌نمایی بیشتر این ساختارهای مشابه لانه پرند در ابعاد ۵۰۰ نانومتر ملاحظه می‌شود که این ساختمان از برگ‌های سوزنی شکل به ضخامت چند ده نانومتر و با طول چند میکرومتر تشکیل شده‌اند. همچنین ملاحظه می‌شود که بر روی ساختارهای سوزنی شکل نانو ساختارهای دیگری نیز رشد کرده اند. در بزرگ‌نمایی با ابعاد $2 \mu\text{m}$ به خوبی ملاحظه می‌شود که در سایر بخش‌های سطح (مناطق که ساختمان‌های لانه پرند شکل وجود ندارد) میکرو نانو ساختارهای دیگری نیز رشد کرده‌اند. تحقیقات قبلی نیز نشان می‌دهد که وجود میکرو نانو ساختارها برای دستیابی به زوایای تماس بیشتر از 120° لازم و ضروری بوده و دستیابی زوایای تماس بیش از این حد تنها با اتکا بر کاهش انرژی سطحی کار دشواری است [۲۶، ۲۷].

بدیهی است که با افزایش زمان فرایند، زمان کافی برای ایجاد میکرو نانو ساختارهای بیشتری به وجود می‌آید که این موضوع در شکل ۳- ب در مقایسه با شکل ۳- الف قابل ملاحظه است. در شکل ۳- ب ملاحظه می‌شود که ساختارهای لانه‌ای شکل (که در زمان‌های کمتر ایجاد شده‌اند) به صورت توده‌های از میکرو نانو ساختار درمی‌آید که در مناطقی از سطح تجمع کرده‌اند. همچنین تراکم میکرو نانو ساختارها در سایر مناطق هم (نسب به زمان ۱۰ دقیقه) افزایش یافته است. در زمان‌های بالای فرایند الکتروشیمیایی، تراکم میکرو نانو ساختارها به حدی زیاد می‌شود که دیگر وضعیت و انباشت آن‌ها با زمان تغییر چندانی نمی‌کند.

چندان مناسب نیست. این مسئله در مورد افزایش زمان آب‌گریزی و عکس‌های میکروسکوپ روبشی الکترونی تهیه شده نیز مشهود است. بدین ترتیب ملاحظه می‌شود با بیشتر شدن غلظت سدیم هیدرواکسید از ۴ درصد وزنی، زاویه تماس کاهش می‌یابد. این روند مشابه روند ارائه شده در کار ژو و همکاران [۳۱] است. در تحقیق ارائه شده در این مرجع از سدیم نیترات به عنوان الکترولیت در فرایند ماشین‌کاری الکتروشیمیایی فلز آلومینیوم برای حصول زبری‌های مناسب در آب‌گریزی استفاده شده است. آزمایش‌های آن‌ها نشان می‌دهد که با افزایش غلظت الکترولیت به بیشتر از یک مقدار مشخص، میزان آب‌گریزی تقریباً ثابت می‌شود. همچنین در تحقیق هی و همکاران [۳۲] که برای ایجاد خاصیت آب‌گریزی بر روی فلز مس از روش الکترونشست استفاده شده نیز دیده می‌شود که با افزایش غلظت الکترولیت ابتدا زاویه تماس افزایش یافته و سپس در مقادیر زیاد غلظت الکترولیت زاویه تماس کاهش می‌یابد. همچنین در مراجع دیگری نیز اثر غلظت الکترولیت در فرایند الکتروشیمیایی بر روی زاویه تماس بررسی کرده‌اند که نتایج آن‌ها کم‌وبیش مشابه مقالات گفته شده در فوق است [۳۳-۳۵]. از نمودارهای فوق ملاحظه می‌شود که ترکیب ۱ درصد وزنی پتاسیم پرسولفات و ۴ درصد وزنی سدیم هیدرواکسید بهترین حالت برای آب‌گریزی است و ترکیبات دیگر بهبود قابل توجهی ایجاد نمی‌کنند.



شکل ۴- تغییرات زاویه تماس در ازای تغییرات غلظت الکترولیت با مقدار ثابت پتاسیم پرسولفات (یک درصد وزنی)



شکل ۵- تغییرات زاویه تماس در ازای تغییرات غلظت الکترولیت با مقدار ثابت سدیم هیدرواکسید (چهار درصد وزنی)

به‌طور خلاصه می‌توان گفت که غلظت الکترولیت می‌تواند تأثیر بسزایی بر روی فرایند هسته‌زایی و در ادامه توزیع، نرخ رشد و ابعاد بلوره‌ها روی کاتد داشته باشد. از طرفی چگونگی توزیع و ابعاد بلوره‌ها

نمونه‌های یکسان اعمال شده است. در اثر این تغییرات تراکم زبری‌ها دستخوش تغییر می‌گردد. افزایش جریان می‌توان سرعت واکنش‌ها در سلول الکتروشیمیایی را افزایش داده، به رشد میکرو و نانو ساختارها بر روی سطح مس کمک کند [۲۹]. وقتی چگالی جریان الکتریکی از مقدارهای خیلی ناچیز تا ۱۰۰ و ۳۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع افزایش پیدا می‌کند، ساختارها شکل گرفته و به حالت ایده‌آل برای آب‌گریزی می‌رسند. در این حالت زبری سلسله مراتبی، ترکیب نانوساختارها بر روی میکروساختارها، ه برای ایجاد ابرآبگریزی ایده‌آل هستند، به وجود می‌آیند. افزایش بیشتر چگالی جریان باعث می‌شود، یون‌های بیشتری به سمت کاتد حرکت کرده و با آن برخورد داشته باشند و پدیده سلسله مراتبی را تحت تأثیر قرار دهد. به هر ترتیب بهترین زاویه تماس مربوط به جریان ۳۰۰ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع، در زمان ۱۰ دقیقه بوده و معادل ۱۵۸/۸ درجه است.

۳-۲- اثر غلظت الکترولیت

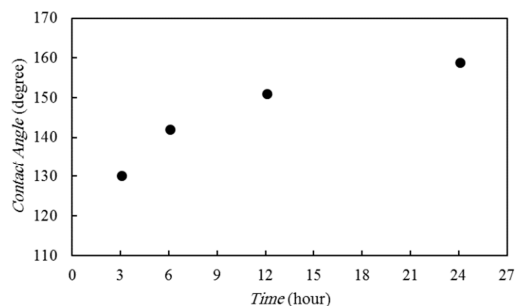
غلظت الکترولیت یک پارامتر مهم در فرایندهای الکتروشیمیایی است. فرایند تشکیل یک لایه ثانویه بر روی الکتروود را می‌توان به دو مرحله مختلف شامل فرایند هسته‌زایی و رشد بلوره‌ها تقسیم‌بندی کرد. با افزایش غلظت فرایند انتقال جرم در فاز مایع در اطراف الکتروودها افزایش یافته و در نتیجه نرخ هسته‌زایی بر روی سطح الکتروود افزایش می‌یابد. وجود تعداد بیشتر هسته‌های بلوره فرایند رشد بلوره‌ها را نیز تسریع می‌کند [۳۰]. همین‌طور وقتی غلظت الکترولیت تغییر می‌یابد، متوسط ابعاد بلوره‌ها نیز تغییر می‌کند [۳۰]. بدین ترتیب ملاحظه می‌شود که غلظت الکترولیت بر تراکم و ابعاد بلوره‌ها تأثیرگذار است. از طرفی تراکم و ابعاد این بلوره‌ها (میکرو-نانو ساختارها) مطابق رابطه‌ی (۱) تأثیر بسزایی بر میزان آب‌گریزی سطح دارد؛ بنابراین در این بخش اثر غلظت الکترولیت بر روی میزان آب‌گریزی سطوح مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

همان‌گونه که ذکر شد، الکترولیت مورد استفاده در این تحقیق از نوع محلول آبی و دو جزئی پتاسیم پرسولفات و سدیم هیدرواکسید است. غلظت هر یک از این دو جزء می‌تواند بر روند شکل‌گیری میکرو نانوساختار و در نتیجه بر میزان آب‌گریزی سطح اثرگذار باشد. برای بررسی تأثیر غلظت هر جز از مواد مذکور بر روی زاویه تماس، غلظت یک جزء، ثابت نگه داشته شده و غلظت جزء دیگر تغییر داده شده است. در این قسمت فرایند با جریان ثابت ۳۰۰ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع و در زمان ثابت ۱۰ دقیقه انجام شده است. در شکل ۴ اثر تغییر غلظت وزنی سدیم هیدرواکسید با ثابت بودن غلظت جزء پتاسیم پرسولفات (یک درصد وزنی) و در شکل ۵ اثر تغییر غلظت وزنی پتاسیم پرسولفات با ثابت بودن جز سدیم هیدرواکسید (چهار درصد وزنی)، بر روی زاویه تماس سطح گزارش شده است. انتظار می‌رود که با افزایش غلظت الکترولیت تعداد حملات مولکول‌های واکنش دهنده به سطح افزایش یابد و بدین ترتیب ساختارهای بیشتری نیز در کاتد تولید شود. با افزایش چگالی میکرو و نانو ساختارها در کاتد، امکان به دام افتادن هوای بیشتری نیز وجود داشته و بدین ترتیب خاصیت آب‌گریزی همان‌طوری که در شکل ۴ و ۵ نیز نشان داده شده است بهبود یابد؛ اما به‌رحال با افزایش زیاد غلظت الکترولیت ساختارهایی در سطح کاتد تشکیل می‌شود که برای بهبود بیشتر خاصیت آب‌گریزی

پوشش‌دهی در شرایط آزمایشی یکسان (فرایند الکتروشیمیایی با جریان ۳۰۰ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع، در زمان ۱۰ دقیقه، ترکیب الکترولیت ۱ درصد وزنی پتاسیم پرسولفات و ۴ درصد وزنی سدیم هیدرواکسید)، بررسی شده و نتیجه در شکل ۷ ارائه شده است. هرچقدر زمان پوشش‌دهی افزایش می‌یابد مولکول‌های اکسید مس بیشتری با مولکول‌های آب‌گریز کننده ترکیب برقرار کرده (مطابق معادلات ۲ و ۳) و بدین ترتیب تعداد مولکول‌های آزاد اکسید مس روی سطح به‌مرور زمان کم می‌شود. بدین ترتیب سطح بیشتری با مولکول‌های آب‌گریز کننده پوشیده می‌شوند و سطح به لحاظ آب‌گریزی یکنواخت‌تر می‌شود (سطوح آب‌دوست که از مولکول‌های اکسید مس تشکیل شده‌اند به‌تدریج ناپدید می‌شوند). از شکل ۷ نیز ملاحظه می‌شود که با افزایش زمان پوشش‌دهی و احتمالاً با یکنواخت‌تر شدن پوشش لایه خودچینش یافته، زاویه تماس نیز افزایش یافته است؛ اما بدیهی است که با افزایش زمان پوشش‌دهی مولکول‌های آزاد Cu_2O روی سطح کمتر شده و با گذشت زمان کافی کل سطح با مولکول‌های $C_{18}H_{37}SCu$ کاملاً پوشانده می‌شود؛ بنابراین در زمان‌های به اندازه‌ی کافی زیاد، دیگر تغییرات زیادی برای زاویه تماس با افزایش زمان پوشش‌دهی متصور نخواهد بود. لذا، با توجه به نتایج این تحقیق زمان ۲۴ ساعت برای پوشش‌دهی، زمانی مناسب و کافی است.

۳-۴- بررسی زاویه لغزش

سطح ابرآب‌گریز شده در این تحقیق، شامل ترکیبی از ساختارهای نانو و میکرو به‌صورت توأمان است. این خاصیت که به وضوح در عکس‌های میکروسکوپ روبشی الکترونی سطوح قابل مشاهده است، مقدار زاویه لغزش را بسیار پایین می‌آورد به‌طوری‌که اثر برگ نیلوفر آبی ظاهر می‌شود. در بیشتر حالات سطوح در این تحقیق، زاویه لغزش نمونه‌های آب‌گریز شده بسیار ناچیز بوده به گونه‌ای که قرار دادن یک قطره بر روی سطح در حالت بهینه به سختی صورت گرفته و قطره به سرعت فرار می‌کند. به عنوان مثال فرایند قرار دهی قطره بر روی سطح با شرایط آب‌گریزی بهینه (فرایند الکتروشیمیایی با جریان ۳۰۰ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع، در زمان ۱۰ دقیقه، ترکیب الکترولیت ۱ درصد وزنی پتاسیم پرسولفات و ۴ درصد وزنی سدیم هیدرواکسید و زمان پوشش‌دهی ۲۴ ساعت)، در شکل ۸ نشان داده شده است. جهت پیکان در این شکل نشان دهنده جهت حرکت قطره‌چکان است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود قطره تمایلی برای چسبیدن به سطح ندارد.



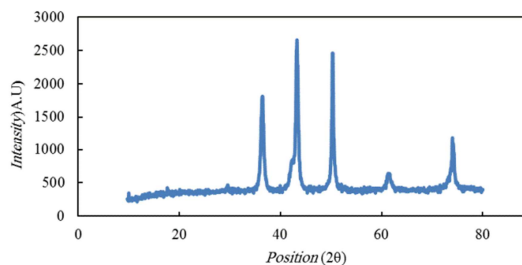
شکل ۷- تغییرات زاویه تماس در ازای تغییرات زمان اصلاح پوشش‌دهی

(میکرو-نانو ساختارها) تأثیر بسیار زیادی مطابق رابطه‌ی (۱) بر روی زاویه تماس ظاهری دارد. در این قسمت معلوم شد که در حالت بهینه نسبی غلظت (یک درصد وزنی پتاسیم پرسولفات و ۴ درصد وزنی سدیم هیدرواکسید) مجموعه عوامل فوق دست‌به‌دست هم می‌دهند و زاویه تماس ظاهری حداکثر به دست می‌آید.

۳-۳- بررسی زمان پوشش‌دهی

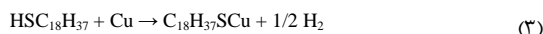
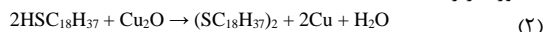
برای بررسی ساختار شیمیایی سطح، آنالیز پراش اشعه^۱ ایکس انجام شد. شکل ۶ آنالیز پراش اشعه ایکس را برای یک نمونه را نشان می‌دهد. بررسی قله‌های شکل نشان می‌دهد که پرش‌های دیده شده در زوایای 42.2° ، 50.32° و 74° درجه متناظر با شماره کارت $01-070-3038$ است که متعلق به الگوی استاندارد مس خالص است. همچنین قله‌های دیده شده متناظر با زوایای 36.45° ، 43.2° و 60.2° و 74° درجه نیز منطبق بر الگوی استاندارد اکسید مس I با شماره کارت $01-077-019$ است؛ بنابراین ترکیب غالب به وجود آمده بر روی سطح فلز مس در این فرایند الکتروشیمیایی Cu_2O است.

در محبت آب‌گریزسازی از روش‌های مختلفی برای کاهش انرژی سطحی میکرو نانو ساختارها استفاده می‌شود که از آن جمله می‌توان به روش تک لایه خود چینش یافته (SAM)^۲ اشاره کرد. سم شامل از یک دنباله آب‌گریز، به سمت خارج سطح و یک لیگاند^۳ چسبیده به سطح تشکیل شده است. یکی از مزایای این روش این است که لایه تشکیل شده بر روی سطح مقاومت گرمایی^۴ قابل توجهی ندارد و بدین ترتیب گزینه‌های مناسبی برای استفاده در فرایند چگالش قطره‌ای است [۳۶].



شکل ۶- آنالیز پراش اشعه ایکس یک نمونه

بررسی مقالات و منابع نشان می‌دهد که ضمن غوطه‌ورسازی سطوح اکسید شده مس به درون محلول اکتادکان‌تیول یک لایه‌ی خود چینش یافته که به‌وسیله پیوندهای کووالانسی به سطح چسبیده‌اند، تشکیل می‌شود [۳۷]. معادله‌ی واکنش اکسید مس و اکتادکان‌تیول به‌صورت زیر است [۳۸]:



برای به دست آوردن کمترین زمان ممکن پوشش‌دهی به منظور حصول سطح ابرآب‌گریز با زاویه‌ی تماس بیشینه، زمان‌های مختلف

¹ X-Ray Diffraction

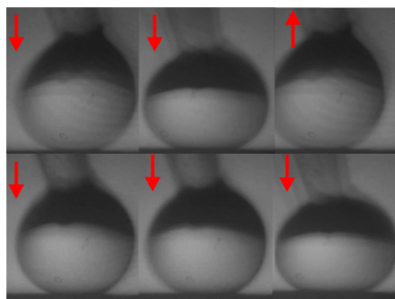
² Self-assembled monolayers (SAM)

³ Ligand

⁴ Thermal resistance

در این تحقیق نیز مشاهده شده است. نمونه ابرآب‌گریز شده درون محلول مشابه آب دریا برای ۸ روز غوطه‌ور شده و زاویه تماس آن اندازه‌گیری شده است. نمونه این تحقیق مانند نمونه بین و همکاران [۴۰] مقاومت مناسبی در برابر خوردگی آب دریا نشان داده است. نمودار شکل ۱۱ نشان می‌دهد که خاصیت ابرآب‌گریزی در ۴۸ ساعت اولیه به خوبی حفظ شده است.

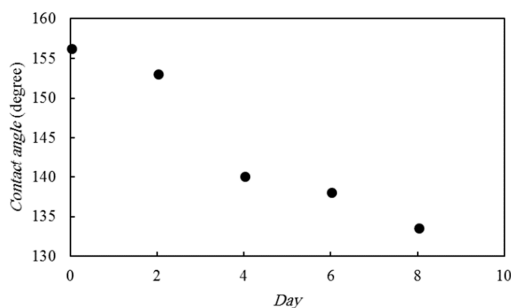
لازم به ذکر است که قابلیت مقاومت پوشش آب‌گریز کننده را می‌توان با روش‌های دیگری نظیر پوشش‌های پلیمری بسیار بهبود بخشید. در حالیکه این تحقیق بیشتر بر روی استفاده از روش الکتروشیمیایی برای ایجاد زبری تمرکز نموده است.



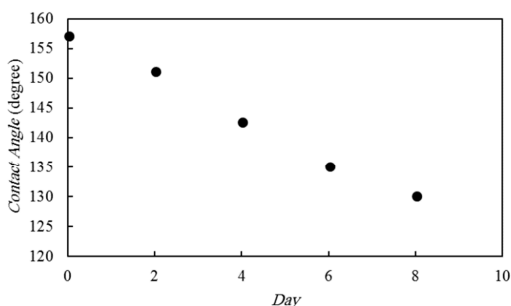
شکل ۸- فرایند قرار دهی یک قطره بر روی سطح با شرایط آب‌گریزی بهینه

۳-۵- پایداری

یکی از مهم‌ترین جنبه‌های سطوح ابرآب‌گریز، پایداری و مقاومت این سطوح در برابر هوا، آب، دریا و دیگر شرایط محیطی است. برای سنجش پایداری در برابر هوا، نمونه تولید شده (با شرایط آب‌گریزی بهینه) در طول چند هفته در معرض هوای آزاد قرار گرفته و در پایان هر هفته زاویه تماس اندازه‌گیری شد. نمودار شکل ۹ نشان می‌دهد، پس از ۶ هفته قرارگیری نمونه در شرایط محیطی، نمونه خاصیت ابرآب‌گریزی خود را در برابر هوا حفظ کرده است. کاهش اندک آب‌گریزی سطح نیز می‌تواند در اثر تبخیر لایه‌ی آب‌گریز کننده در مجاورت هوا باشد. برای سنجش مقاومت سطح در برابر آب، زاویه تماس نمونه درون آب مقطر در طی ۸ روز مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۱۰ نشانگر پایداری نمونه‌های ابرآب‌گریز این تحقیق در برابر آب است. ملاحظه می‌شود در طی ۸ روز، زاویه تماس از $158/8$ درجه به 133 درجه نزول کرد. دلیل آن را می‌توان از بین رفتن لایه‌ی آب‌گریز کننده و شسته شدن آن‌ها در مجاورت با مولکول‌های آب ذکر کرد. فشار هیدرولیک آب بر اساس تحقیق لی و یانگ [۳۹] عامل مهمی در کاهش زاویه تماس سطح ابرآب‌گریز درون آب گزارش شده است. در مقایسه زاویه تماس نمونه‌ها بین پایداری در آب و در هوا، نمونه غوطه‌ور درون آب، کاهش بیشتری نشان داده است که دلیل آن را می‌توان عدم وجود فشار مضاعف بر روی نمونه‌های واقع در مجاورت هوا ذکر کرد.



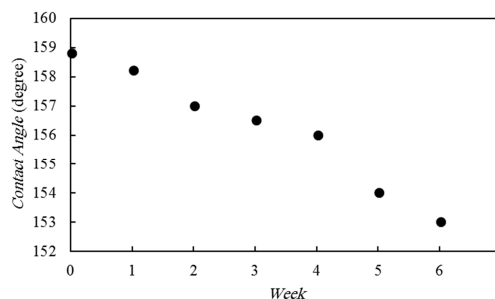
شکل ۱۰- تغییرات زاویه تماس نمونه مستغرق در آب مقطر



شکل ۱۱- تغییرات زاویه تماس نمونه مستغرق در محلول سدیم کلراید مشابه با شرایط آب دریا

۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، از یک روش الکتروشیمیایی برای ایجاد ساختارهایی با مقیاس میکرو و نانو بر روی فلز مس به منظور ایجاد خاصیت ابرآب‌گریزی استفاده شد. الکترولیت مورد استفاده محلول آبی دو جزئی آبی پتاسیم پرسولفات و سدیم هیدروکسید است که علاوه بر ارزانی، برای اولین بار به منظور ایجاد سطح ابرآب‌گریز با روش الکتروشیمیایی در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همچنین به منظور بهبود خاصیت آب‌گریزی نمونه‌ها با محلول اتانولیک اکتادکان‌تیول پوشش‌دهی شدند. زمان‌های مختلف فرایند و غلظت‌های متفاوت الکترولیت در فرایند الکتروشیمیایی، اثرات تقریباً مشابهی بر روی خاصیت ابرآب‌گریزی داشتند. فلز مس خالص به طور طبیعی دارای زاویه تماس حدود 75 درجه است و با انجام الکتروشیمیایی و افزایش زمان و غلظت الکترولیت و سپس کاهش انرژی سطحی، زاویه تماس تا مقدار بیشینه صعود کرده و سپس با افزایش بیشتر زمان و



شکل ۹- تغییرات زاویه تماس نمونه در معرض هوا

به صورت طبیعی به دلیل وجود سدیم کلراید در آب دریا به میزان تقریبی 35 گرم در یک لیتر آب خالص و خاصیت خوردگی آن، انتظار می‌رود پایداری نمونه‌ها در آب دریا کمتر از آب خالص باشد؛ این رفتار

[14] Talesh Bahrami HR., Ahmadi B., and Saffari H., Optimal condition for fabricating superhydrophobic copper surfaces with controlled oxidation and modification processes, *Materials Letters*, Vol. 189 , No. Supplement C, pp. 62–65, 2017.

[۱۵] نوری ن. م.، شمسی م.، و ساعات بخش م.، پوشش دهی ذرات آلومینوئیم پولکی و به کارگیری این ذرات در تولید سطوح فوق آب گریز، مهندسی مکانیک مدرس، د. ۱۶، ش. ۴، ص ۲۹۶–۲۸۹، ۱۳۹۵.

[۱۶] احمدی ب.، طالبی پورامی ح. ر.، و صفاری ح.، ساخت سطوح آب‌آب‌گریز مس با استفاده از فرایند حکاکی تر و ایجاد میکرو-نانو ساختار، مهندسی مکانیک مدرس، د. ۱۶، ش. ۵، ص. ۳۹۵–۳۸۹، ۱۳۹۵.

[17] Wu R., Liang S., Liu J., Pan A., Yu Y., and Tang Y., Fabrication of the micro/nano-structure superhydrophobic surface on aluminum alloy by sulfuric acid anodizing and polypropylene coating, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, Vol. 13 , No.3, pp. 2362–2368, 2013.

[18] Saffari H., Sohrabi B., Noori MR., and Talesh Bahrami HR., Optimal condition for fabricating superhydrophobic Aluminum surfaces with controlled anodizing processes, *Applied Surface Science*, 2017.

[19] Hang T., Hu A., Ling H., Li M., and Mao D., Superhydrophobic nickel films with micro-nano hierarchical structure prepared by electrodeposition, *Applied Surface Science*, Vol. 256 , No.8, pp. 2400–2404, 2010.

[20] Song J., Xu W., Liu X., Lu Y., and Sun J., Electrochemical machining of super-hydrophobic Al surfaces and effect of processing parameters on wettability, *Applied Physics A*, Vol. 108 , No.3, pp. 559–568, 2012.

[21] Xi J., Feng L., and Jiang L., A general approach for fabrication of superhydrophobic and superamphiphobic surfaces, *Applied Physics Letters*, Vol. 92 , No.5, pp. 053102, 2008.

[22] Ren H-X., Huang X-J., Yarimaga O., Choi Y-K., and Gu N., A cauliflower-like gold structure for superhydrophobicity, *Journal of colloid and interface science*, Vol. 334 , No.1, pp. 103–107, 2009.

[23] Wang H., Yu J., Wu Y., Shao W., and Xu X., A facile two-step approach to prepare superhydrophobic surfaces on copper substrates, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 2 , No.14, pp. 5010–5017, 2014.

[24] ImageJ. [online]. Available: <https://imagej.nih.gov/ij/>. [cited: 07-Dec-2017]

[25] Xi W., Qiao Z., Zhu C., Jia A., and Li M., The preparation of lotus-like super-hydrophobic copper surfaces by electroplating, *Applied surface science*, Vol. 255 , No.9, pp. 4836–4839, 2009.

[26] He B., Patankar NA., and Lee J., Multiple equilibrium droplet shapes and design criterion for rough hydrophobic surfaces, *Langmuir*, Vol. 19 , No.12, pp. 4999–5003, 2003.

[27] Lee SM., Jung ID., and Ko JS., The effect of the surface wettability of nanoprotusions formed on network-type microstructures, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 18 , No.12, pp. 125007, 2008.

[28] Pan Q., Jin H., and Wang H., Fabrication of superhydrophobic surfaces on interconnected Cu (OH) 2 nanowires via solution-immersion, *Nanotechnology*, Vol. 18 , No.35, pp. 355605, 2007.

[29] Cudennec Y., and Lecerf A., The transformation of Cu(OH)2 into CuO, revisited, *Solid State Sciences*, Vol. 5 , No.11, pp. 1471–1474, 2003.

[30] Yao G., Zhang M., Lv J., Xu K., Shi S., Gong Z., Tao J., Jiang X., Yang L., and Cheng Y., Effects of electrodeposition electrolyte concentration on microstructure, optical properties and wettability of ZnO nanorods, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 162 , No.7, pp. D300–D304, 2015.

[31] Xu W., Song J., Sun J., Dou Q., and Fan X., Fabrication of superhydrophobic surfaces on aluminum substrates using NaNO3 electrolytes, *Journal of materials science*, Vol. 46 , No.18, pp. 5925, 2011.

غلظت زبری‌های میکرو و نانو دچار تغییر در ساختار و شکل شده و مقدار زاویه تماس کاهش یافت همچنین مقدار ϕ (کسر سطح مماس قطره با هوای به دام افتاده) در پارامترهای مختلف در جداول مربوط ارائه شد. حالت بهینه زاویه تماس ۱۵۸/۸ در شرایط مربوط به ۱۰ دقیقه زمان الکتروشیمیایی با الکترولیتی شامل ۴/۰ درصد وزنی سدیم هیدروکسید و ۱/۰ درصد وزنی پتاسیم پرسولفات و ۲۴ ساعت پوشش‌دهی با محلول آب‌گریز کننده مشاهده شد.

ترکیب شیمیایی نشسته بر روی کاتد، اکسید مس تشخیص داده شد و با بررسی عکس‌های میکروسکوپ روبشی الکترونی و واکنش‌های شیمیایی مربوط تفسیر شد. بحث مهم پایداری سطوح ابرآب‌گریز نیز در مورد نمونه‌های این تحقیق بررسی شد. نمونه در مجاورت هوای آزاد، در طی ۶ هفته خاصیت ابرآب‌گریزی خود را به خوبی حفظ کرده است. اندازه‌گیری مقاومت در برابر آب دریا نیز انجام شده است.

۵- مراجع

[1] Daniello RJ., Waterhouse NE., and Rothstein JP., Drag reduction in turbulent flows over superhydrophobic surfaces, *Physics of Fluids*, Vol. 21 , No.8, pp. 085103, 2009.

[2] Talesh Bahrami HR., and Saffari H., Theoretical study of stable dropwise condensation on an inclined micro/nano-structured tube, *International Journal of Refrigeration*, Vol. 75 , No. Supplement C, pp. 141–154, 2017.

[3] Ruan M., Li W., Wang B., Deng B., Ma F., and Yu Z., Preparation and anti-icing behavior of superhydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates, *Langmuir*, Vol. 29 , No.27, pp. 8482–8491, 2013.

[4] Barthlott W., and Neinhuis C., Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, Vol. 202 , No.1, pp. 1–8, 1997.

[5] Cassie ABD., and Baxter S., Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday society*, Vol. 40 pp. 546–551, 1944.

[6] Rao AV., Latthe SS., Mahadik SA., and Kappenstein C., Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol-gel coatings on copper substrate, *Applied Surface Science*, Vol. 257 , No.13, pp. 5772–5776, 2011.

[7] Xiu Y., Liu Y., Hess DW., and Wong CP., Mechanically robust superhydrophobicity on hierarchically structured Si surfaces, *Nanotechnology*, Vol. 21 , No.15, pp. 155705, 2010.

[8] Hozumi A., and Takai O., Preparation of ultra water-repellent films by microwave plasma-enhanced CVD, *Thin Solid Films*, Vol. 303 , No.1–2, pp. 222–225, 1997.

[9] Ji J., Fu J., and Shen J., Fabrication of a superhydrophobic surface from the amplified exponential growth of a multilayer, *Advanced Materials*, Vol. 18 , No.11, pp. 1441–1444, 2006.

[10] Qian B., and Shen Z., Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates, *Langmuir*, Vol. 21 , No.20, pp. 9007–9009, 2005.

[11] Enright R., Miljkovic N., Dou N., Nam Y., and Wang EN., Condensation on superhydrophobic copper oxide nanostructures, *Journal of Heat Transfer*, Vol. 135 , No.9, pp. 091304, 2013.

[12] Shiu J-Y., Kuo C-W., Chen P., and Mou C-Y., Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces by nanosphere lithography, *Chemistry of materials*, Vol. 16 , No.4, pp. 561–564, 2004.

[13] Qu M., Zhang B., Song S., Chen L., Zhang J., and Cao X., Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Engineering Materials by a Solution-Immersion Process, *Advanced Functional Materials*, Vol. 17 , No.4, pp. 593–596, 2007.

- [32] He G., Lu S., Xu W., Szunerits S., Boukherroub R., and Zhang H., Controllable growth of durable superhydrophobic coatings on a copper substrate via electrodeposition, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 17 , No.16, pp. 10871–10880, 2015.
- [33] Sun J., Zhang F., Song J., Wang L., Qu Q., Lu Y., and Parkin I., Electrochemical fabrication of superhydrophobic Zn surfaces, *Applied Surface Science*, Vol. 315 pp. 346–352, 2014.
- [34] Mandke MV., and Pathan HM., Electrochemical growth of copper nanoparticles: Structural and optical properties, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 686 pp. 19–24, 2012.
- [35] Zhao M., Cheng Y., Lv J., Zhang Y., Zhu W., He G., Zhang M., Chen X., and Sun Z., Effect of solution concentration on surface morphology, optical properties and solar light response of ZnO thin films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 28 , No.3, pp. 2731–2738, 2017.
- [36] Das AK., Kilty HP., Marto PJ., Andeen GB., and Kumar A., The Use of an Organic Self-Assembled Monolayer Coating to Promote Dropwise Condensation of Steam on Horizontal Tubes, *Journal of Heat Transfer*, Vol. 122 , No.2, pp. 278–286, 1999.
- [37] Sung MM., Sung K., Kim CG., Lee SS., and Kim Y., Self-assembled monolayers of alkanethiols on oxidized copper surfaces, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104 , No.10, pp. 2273–2277, 2000.
- [38] Chen L., Liang S., Yan R., Cheng Y., Huai X., and Chen S., n-Octadecanethiol self-assembled monolayer coating with microscopic roughness for dropwise condensation of steam, *Journal of Thermal Science*, Vol. 18 , No.2, pp. 160–165, 2009.
- [39] Lee J., and Yong K., Surface chemistry controlled superhydrophobic stability of W 18 O 49 nanowire arrays submerged underwater, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22 , No.38, pp. 20250–20256, 2012.
- [40] Yin Y., Liu T., Chen S., Liu T., and Cheng S., Structure stability and corrosion inhibition of super-hydrophobic film on aluminum in seawater, *Applied Surface Science*, Vol. 255 , No.5, pp. 2978–2984, 2008.