Available online: www.jnmr.ir/papers
نانومواد: ۱۷:۶ (۱۳۹۳) ۷۵-۶۵

بررسی امکان تولید پوشش‌های ابرآبگریز آنتی‌باکتریال نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و سیلیکا

بردیا حاجعلیزاده*[۱،۲]، عمید رهی[۲]، صاحبعلی منافی[۳] و اکبر رهی[۴]

۱- دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کمیته تحقیقات دانشجویی، کرمان، ایران
۲- دانشگاه علوم پزشکی شیراز، گروه نانوتکنولوژی پزشکی، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین پزشکی، شیراز، ایران
۳- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد، شاهرود، ایران
۴- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرمان، دانشکده معماری، کرمان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۱۲/۰۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۰۱/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۰۲/۱۳

چکیده

در این پژوهش، پوشش نانوکامپوزیتی با خاصیت آنتی‌باکتری و آبگریز از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با نانوذرات سیلیکا به روش ریخته‌گری محلولی تولید شد و شرایط بهینه معرفی گردید. از ریخته‌گری محلولی به عنوان روشی ساده و مقرون به صرفه در تهیه پوشش‌ها می‌توان نام برد. تاثیر پارامتر غلظت نانوذرات سیلیکا و دی‌اکسید تیتانیوم بر خواص نهایی و عملکرد پوشش آبگریز با خاصیت آنتی‌باکتریال بررسی گردید. مطالعه بر روی خاصیت آنتی‌باکتریال پوشش‌ها بر مبنای آزمایش کشت میکروبی نشان داد که رفتار آنتی‌باکتریال از خود به نمایش می‌گذارد و خاصیت آبگریزی پوشش‌ها از طریق آزمون زاویه تماس مورد بررسی قرار گرفت. بررسی مورفولوژی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. بطوریکه سطح هر چه زبرتر باشد زاویه تماس بالاتر ایجاد می‌شود و خاصیت آنتی‌باکتریال از خود به نمایش می‌گذارد. مقدار بهینه غلظت نانوذرات سیلیکا و دی‌اکسید تیتانیوم باعث ایجاد خاصیت آبگریزی و آنتی‌باکتریال در سطح شد که با افزایش بیش از اندازه نانوذرات سیلیکا و دی‌اکسید تیتانیوم از پایداری پوشش کاسته شد و دارای خاصیت ضدمیکروبی بود که دلیل آن انباشتگی نانوذرات است.

***واژه‌های کلیدی*: سیلیکا، دی‌اکسید تیتانیوم، ریخته‌گری محلولی، پوشش‌های ابرآبگریز آنتی‌باکتریال.**

۱- مقدمه

امروزه نانومواد در چرخه حیات و اکوسیستم، پایین‌ترین سطح سمیت را از خود نشان داده‌اند لذا استفاده از این مواد برای مبارزه با میکروب‌های بیماری‌زا می‌تواند انتخاب مناسبی باشد. به موازات توسعه سریع زندگی بشری، کنترل میکروارگانیسم‌های مضر هم امری غیرقابل اجتناب است [۱]. طیف گسترده‌ای از میکروارگانیسم‌ها در تعادل با محیط زندگی انسان‌ها می‌باشند اما رشد سریع و کنترل نشده آنها می‌تواند منجر به بروز مشکلاتی جدی شود. عفونت‌های بیمارستانی (Hospital Acquired Infection) یکی از مشکلات عمده در سراسر دنیا بوده و کنترل گسترش این عفونت‌ها به خصوص در بیمارستان‌ها یک چالش جدی می‌باشد [۲]. عفونت‌های بیمارستانی در همه سطوح بیمارستان شناخته شده است و بیماری‌های زیادی مانند، عفونت‌های پوستی، دمل، کورک، زرد زخم، آندوکاردیت، مننژیت و آبسه‌های مغزی را بوجود می‌آورند. مقاومت آنتی‌بیوتیکی یکی از مشکلاتی است که برای از

* **عهده‌دار مکاتبات:** بردیا حاجعلیزاده
نشانی: کرمان، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کمیته تحقیقات دانشجویی
تلفن: ۰۳۴۱-۲۲۶۳۸۱۵، **دورنگار:** ۰۳۴۱-۲۲۶۳۸۵۷، **پست الکترونیکی:** bardia.hajalizade@gmail.com

بین بردن این باکتری‌ها بسیار مطرح است لذا نانومواد به عنوان مواد مناسب برای مهار و از بین بردن این باکتری می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند [۳]. نانوذرات اکسید فلزی، بر اساس نسبت سطح به حجم، خاصیت ضدباکتریایی متفاوتی از خود نشان می‌دهند. باکتری‌های گرم مثبت در مقایسه با باکتری‌های گرم منفی در مقابل نانوذرات فلزی، مقاومت بیشتری از خود نشان می‌دهند که این می‌تواند به ساختار دیواره سلولی ارتباط داشته باشد تحقیقات متعدد، مبتنی بر واکنش‌های احتمالی بین نانوذرات با ماکرومولکول‌های موجودات زنده انجام گرفته است. اختلاف بین بار منفی میکروارگانیسم و بار مثبت نانوذره، به صورت یک الکترومغناطیس جاذب بین میکروب و نانوذره عمل کرده و باعث اتصال نانوذره به سطح سلول شده و در نتیجه می‌تواند باعث مرگ سلول شود. در نهایت تعداد زیادی از این تماس‌ها منجر به اکسید شدن مولکول‌های سطحی میکروب‌ها و مرگ سریع آنها می‌شوند. احتمال داده می‌شود یون‌های آزاد شده از نانومواد با گروه‌های تیول (SH) پروتئین‌های سطحی سلول‌های باکتریایی واکنش دهند. تعدادی از این پروتئین‌های غشای سلول‌های باکتریایی عمل انتقال مواد معدنی از سطح دیواره را به عهده دارند. که نانومواد با اثر بر روی این پروتئین‌ها باعث غیرفعال شدن و نفوذناپذیری غشاء می‌شوند. غیرفعال شدن تراوایی غشاء در نهایت باعث مرگ سلول می‌شود [۴]. تغییرات ضدمیکروبی که از رشد باکتری بیماری‌زا ممانعت می‌کنند، یک هدف مطلوب محسوب می‌شود. تشکیل کلنی، رشد سلول باکتری و تشکیل ماتریکس‌های بیوفیلمی فشرده میکروبی، باکتری‌ها را در مقابل سیستم دفاعی میزبان مقاوم می‌کند. که نانوذرات از تشکیل این عوامل دفاعی میکروب در برابر سیستم ایمنی میزبان جلوگیری می‌کند. نانومواد که پایه آنها از یون‌های فلزی است، دارای فعالیت سلول‌کشی گسترده‌ای هستند که علیه باکتری، قارچ و ویروس فعالیت دارند [۵]. یک تکنولوژی در راه مبارزه با بیماری استفاده از نانوپوشش‌های آنتی‌باکتریال و خود تمیز شونده است که امروزه اخبار زیادی در راه توسعه آن به چشم می‌خورد در این روش معمولا عوامل ضدمیکروبی بوسیله پوشش‌های نانویی با خاصیت ضدمیکروبی و خود تمیز شونده بر روی سطح مورد نظر تثبیت می‌شوند این عمل باعث آزاد شدن تدریجی عوامل ضدمیکروبی در سطح مربوطه شده است. بدلیل گسترش روز افزون جمعیت ساکن بر روی کره زمین و در پی آن رشد بسیار سریع بیماری‌ها و باکتری‌های بیماری‌زا، محققان بر آن شدند تا با استفاده از راهبردهای پیشگیرانه مانع از بروز بیماری شوند چرا که در صورت بروز یک بیماری کنترل آن و جلوگیری از شیوع آن کاری بسیار سخت و گاهی غیرممکن خواهد بود لذا در سالیان اخیر محققان موفق به شناسایی ترکیباتی فلزی با خاصیت آنتی‌باکتریال شده‌اند که این ترکیبات می‌توانند از رشد و نمو باکتری‌ها و قارچ و دیگر عوامل بیماری‌زا جلوگیری کنند [۶]. ارائه ترکیبی ایده‌آل و کارآمد با خاصیت آنتی‌باکتریال با استفاده از مواد فوتوکاتالیست‌های نانویی که علاوه بر خواص میکروب‌زدایی از نظر اقتصادی قابل تولید و با صرفه باشد می‌تواند با بکارگیری در اماکن عمومی نظیر بیمارستان‌ها از انتشار و بیماری‌زایی باکتری‌ها ممانعت به عمل آورد و به این ترتیب علاوه بر پیشگیری می‌توان از شیوع بیماری در بین افراد در هزینه‌های درمان نیز صرفه‌جویی کرد.

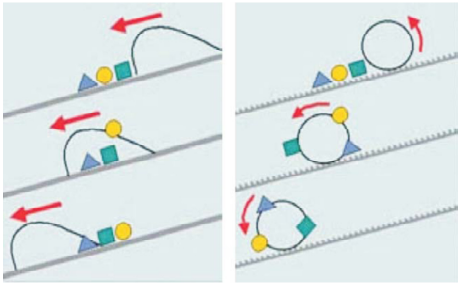
نانوپوشش‌های آنتی باکتریال (Anti Bactrial) و خود تمیز شونده (Self Cleaning)، از جمله مهمترین دستاوردهای بهره‌گیری از فناوری نانو در عرصه ساخت و تولید پوشش‌ها به شمار می‌روند [۷]. فرآیند پاکسازی نمای ساختمان‌ها، شیشه‌ها و برخی دیگر از اجزای داخلی با صرف هزینه و وقت زیادی همراه است و استفاده از پوشش‌هایی که زمینه‌های تمیز شدن خودبخودی سطوح را فراهم آورند، بسیار مفید واقع می‌شود. همچنین این دسته از پوشش‌های خود تمیز شونده با خاصیت فوتوکاتالیستی، قابل استفاده بر روی سطوح شیشه‌ها و سرامیک هستند. بکارگیری نانوذرات در ساخت پوشش‌ها باعث بهبود خواص خود تمیز شوندگی می‌شود [۸]. فناوری نانو در صنایع ساختمان هم نقش بسزایی دارد، در این راستا بیشترین سهم و کاربردی که نانوذرات در صنعت ساختمان ایفا می‌کنند نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و سیلیکا هستند کاربرد نانوپوشش‌ها در نمای داخلی و خارجی ساختمان‌ها نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. نانوپوشش‌های ساختمان ضمن اینکه باعث دفع آب شده و

جذب کثیفی را به حداقل می‌رسانند، نمای ساختمان را در مقابل اشعه UV مقاوم می‌سازند. استفاده از پوشش‌های حاصل از علم نانو که باعث عدم نفوذ باکتری‌ها به نمای ساختمان شده و به آنها عمری طولانی، محیطی عاری از باکتری و ماهیتی غیرقابل کثیف شدن و فرسودگی می‌بخشند [۹]. در این پوشش‌ها که عموما فوق آبدوست و ابرآبگریز هستند واکنش‌ها بر روی سطح صورت می‌گیرد. لازم به ذکر است که نانوپوشش‌ها ساختمان آنتی‌باکتریال بوده و برای سلامتی انسان بی‌ضرر هستند این نوع نانوپوشش‌ها، با ضخامت چند نانومتر در سطح شیشه یک فیلم آبدوست تشکیل می‌دهند، سطح هیدروفیل آنها از تاثیر نور خورشید یک فوتوکاتالیست تشکیل داده و آب جمع شده در سطح، در مقابل نیروی جاذبه زمین میزان آب و هوا را بر روی خود افزایش داده و بدین ترتیب آب جمع شده در سطح تماما پخش شده و خودبخود امکان تمیز شدن را بوجود می‌آورند. نانوذرات TiO_2 موجود در این نانوپوشش‌ها دارای دو خاصیت است. یکی از آنها فوق آبدوست بودن زیاد آن است، دیگر آنکه دارای خاصیت ضدعفونی کنندگی و آنتی‌باکتریال است، زیرا TiO_2 قادر به شکستن و تجزیه آلاینده‌های آلی است. این تاثیر پس از گذشت چند هفته در شیشه ایجاد می‌شود، زیرا دی‌اکسید تیتانیوم باید در داخل ماتریس شیشه جایگزین شده و شیشه‌ها را از کثیفی‌های موجود رها کرده و سپس کثیفی‌های محیط را به صورت کاتالیتیک تجزیه نموده و از بین می‌برد. خاصیت پخش‌شوندگی مساوی آب در سطح باعث می‌شود بدون اینکه لکه‌ای باقی بماند سطح از کثیفی‌ها عاری شود. در پوشش‌های آبگریز خود تمیز شوندگی از اهمیت زیادی برخوردار است بطوریکه باعث خاصیت آنتی‌باکتریال می‌شود که از رشد میکروب در سطح جلوگیری می‌کند. از جمله نانوذراتی که از درجه بالای اهمیت برخوردارند و برای تهیه نانوپوشش‌های آنتی‌باکتریال و خود تمیز شونده استفاده می‌شوند نانوذرات سیلیکا (SiO_2) و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم که دارای کاربردهای زیاد و متنوعی می‌باشند نام برد [۱۰]. سیلیسیم دی‌اکسید یا سیلیکا فراوان‌ترین ماده سازنده پوسته زمین است. این ترکیب با فرمول شیمیایی SiO_2 ساختاری شبیه الماس دارد، ماده‌ای بلوری و سفید رنگ است دمای ذوب و جوش آن نسبتا زیاد است و در طبیعت به دو شکل بلوری و آمورف (بی‌شکل) یافت می‌شود. نانوذرات سیلیکا که از دو عنصر سیلیسیم و اکسیژن تشکیل شده و از لحاظ ساختاری شبیه ساختار مولکول آب است. سیلیکا در صنایعی چون الکترونیک، کاتالیزورها، پوشش‌ها و رنگدانه‌ها کاربرد وسیعی دارند. همچنین از نانوذرات سیلیس می‌توان برای سختی و استحکام پوشش‌های صنعتی استفاده کرد [۱۱]. قابلیت بالای اکسیداسیون و احیای نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم که در اثر قرار گرفتن در معرض نور با طول موج کمتر از ۴۰۰ نانومتر ایجاد می‌گردد اولین بار توسط هوندا فوجی شیما در سال ۱۹۶۹ کشف گردید [۱۲]. هنگامیکه انرژی فوتون بیشتر از شکاف نور ماده باشد موجب تشکیل جفت‌های الکترون و حفره الکترونی می‌گردد که در اثر واکنش با آب و اکسیژن هوا رادیکال‌های آزاد و فعال هیدروکسیل و آنیون‌های سوپر اکسید تشکیل می‌گردد در واقع همین رادیکال‌های آزاد هستند که مواد آلی را اکسید و به مواد غیرسمی همچون دی‌اکسید کربن، آب و ترکیبات معدنی تبدیل می‌کند [۱۳]. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم هم برای بهبود ویژگی پوشش‌ها به عنوان پوشش بازتاب کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد. این نانوذرات دارای خاصیت فوتوکاتالیستی قوی هستند، به همین جهت برای ایجاد خاصیت ضدعفونی کنندگی از آن استفاده می‌کنند خاصیت آبگریزی آن اولین بار توسط Watanabe در سال ۱۹۹۹ با جزئیات تحت بررسی قرار گرفت. در مورد اثر آنتی‌باکتریالی فوتوکاتالیست‌ها اولین بار Matsu Naga به کمک پودر Pt/TiO_2 در سال ۱۹۸۵ بدان دست یافت [۱۴]. پس از آن تلاش‌های بسیاری برای ایجاد قابلیت آنتی باکتریال TiO_2 صورت گرفت. TiO_2 دارای رنگ سفید و درخشندگی خاصی است و این درخشندگی را بطور موثری حفظ می‌نماید. در حالیکه پوشش‌های ساخته شده با مواد دیگر تقریبا معمولی فاقد چنین ویژگی هستند. نانوپوشش‌های ضدباکتری که کاربردهای فراوانی در زمینه‌های بهداشتی و پزشکی دارند، از جمله نانوپوشش‌های هوشمندی هستند که از خواص فوتوکاتالیستی نانوذراتی نظیر TiO_2 در ساخت آنها استفاده شده است. رادیکال‌های هیدورکسیلی که در

نتیجه جذب امواج UV بر روی سطح نانوذرات TiO_2 تولید می‌شوند با تخریب غشای سلولی میکروارگانیسم‌ها به ساختار سیتوپلاسم آن آسیب جدی وارد کرده، نهایتا موجب مرگ و تخریب آن می‌گردند. میکروارگانیسم‌های گوناگون در مقابل فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 از درجات حساسیت گوناگونی برخوردارند. به عنوان مثال ویروس‌ها بیش از باکتری‌ها و باکتری‌ها بیش از هاگ‌ها نسبت به خاصیت فوتوکاتالیستی TiO_2 حساسیت نشان می‌دهند [۱۵،۱۶]. تحقیقات ثابت کرده است که گندزادیی با استفاده از نانوذرات TiO_2، سه برابر کلراسیون و ۱/۵ برابر اوزوناسیون مؤثر واقع می‌شود. مطابق آمار، خسارات اقتصادی ناشی از رسوب کپک و جلبک‌های دریایی بر روی کشتی‌ها و سایر سازه‌های دریایی، میلیاردها دلار در سال برآورد می‌گردد که با کاربرد پوشش‌های نانوساختار ضدخزه می‌توان به رفع این معضل کمک کرد [۱۷]. بسیاری از سطوح گیاهی و خزهای حیوانی خواص دافع آب از خود نشان می‌دهند. با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروساختارهای سطوح گیاه نشان داده است که دفع آب عمدتا بدلیل شبکه‌های بلوری واکسی است که سطح را می‌پوشانند و ارتفاع ۵-۱ میکرون دارند. زاویه تماس آب یک برگ نیلوفر آبی ۱۶۱ درجه با پسماند ۲ درجه می‌باشد. تصاویر یک برگ نیلوفر آبی و میکروساختار آن در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. ساختار یک برگ نیلوفر آبی شامل ترکیبی از دو نوع زبری با مقیاس‌های مختلف است: یکی حدود ۱۰ میکرون (ساختار زبر) و دیگری حدود ۱۰۰ نانومتر (ساختار ریز). این سطوح همچنین به ساختارهای میکرو یا نانوی سلسله‌ای معروفند [۱۸]. واکس موجود در این برگ دارای زاویه تماس ۱۱۰ درجه است پس بسیار هم آبگریز نیست، هر چند خود برگ نیلوفر آبی کماکان خصوصیت ابرآبگریزی نشان می‌دهد. فرض شده است که ترکیبی از زبری و واکس در ابرآبگریزی برگ نیلوفر آبی موثر می‌باشد. غلتیدن قطرات آب و جمع‌آوری آلاینده‌ها از برگ نیلوفر آبی به اثر نیلوفر آبی معروف است. بنابراین، برگ نیلوفر آبی همواره نشان دهنده میزان بسیار کمی از آلودگی است. کشش سطحی به وجود یک سطح مشترک بین مایع و بخار مرتبط است که تنها یک مثال از کشش بین سطحی می‌باشد.

هنگامیکه یک قطره آب روی یک جامد قرار می‌گیرد، سطوح مشترک، جامد-مایع، و جامد-بخار و مایع-بخار آشکار می‌شوند. موازنه میان این سه نیروی بین سطحی تعیین می‌کند که آیا یک قطره که روی یک جامد قرار گرفته در نهایت تبدیل به فیلم خواهد شد یا به صورت قطره باقی می‌ماند. سازوکار اصلی این پدیده کاملا مطالعه شده است. در سطح مشترک بین یک سیال گرانرو و یک سطح جامد، معمولا یک شرط مرزی عدم لغزش حکم فرماست. لغزش روی مرز می‌تواند در مقیاس چند ده نانومتر رخ دهد که در جریان ماکروسکوپیک قابل شناسایی نیست. هر چند، هنگامیکه یک قطره از روی یک سطح ابرآبگریز شیب‌دار زبر به پایین حرکت می‌کند، بدلیل زاویه تماس بالا (تماس کمینه میان سیال و سطح)، لغزش ماکروسکوپیک موثری در مقیاس‌های معادل اندازه مشخصه برجستگی‌های سطح رخ می‌دهد. برای یک قطره آب که از روی برگ نیلوفر آبی به پایین می‌غلتد، قطره به صورت یک توپ الاستیک رفتار کرده بجای اینکه مثل یک سیال رفتار کند (شکل ۲).

شکل ۱: تصویر SEM برگ نیلوفر آبی نشان دهنده دو نوع زبری [۱۹].



شکل ۲: لغزش یک قطره آب از یک سطح آبگریز شیب‌دار (سمت چپ) که در آن قطره آب روی ذرات آلودگی می‌خزد و همچنین یک سطح ابرآبگریز شیب‌دار (سمت راست) که در آن ذرات آلودگی توسط قطره جمع شده و از سطح حذف می‌شوند، خود تمیزشوندگی [۲۰].

در مورد یک سطح آبگریز معمولی، بدلیل شرط مرزی عدم لغزش، قطره آب در سرتاسر ذرات آلودگی سقوط کرده و این ذرات عمدتا به آن طرف قطره منتقل شده و در نهایت پشت قطره جای می‌گیرند. به خصوص ذرات آبگریز تمایل به باقی ماندن روی چنین سطوحی دارند. در مورد سطوح زبر دافع آب، سطح مشترک جامد/مایع کمینه شده است. آب یک قطره کروی را شکل داده و سپس ذرات را از سطح جمع‌آوری می‌کند. در حیوانات نیز ساختارهای دافع آب رایج هستند [۲۱،۲۲]. هر دو نظریه Wenzel و Cassie-Baxter مشخص نموده‌اند که وجود یک سطح زبر برای بهبود آبگریزی و آبدوستی لازم است. بطور کلی دو روش عمده جهت تولید سطوح ابرآبگریز بکار می‌رود. یک روش افزایش مستقیم زبری سطحی مواد با انرژی سطح کم می‌باشد و روش دیگر تولید یک زبری سطحی مناسب با مواد معین بوده و سپس اصلاح سطح آماده شده با مواد با انرژی سطح کم می‌باشد که این روش دیگر محدود به مواد با انرژی سطحی کم نبوده و می‌توان تشکیل سطوح ابرآبگریز را گسترش داد [۲۶-۲۳]. تاکنون پوشش‌های با انرژی سطحی کم مختلفی توسعه یافته‌اند تا سطوح زبر آلی و معدنی را اصلاح کرده و منجر به تولید سطوح ابرآبگریز شوند. پسماند زاویه تماس هم یک عامل کلیدی برای کاربرد پوشش‌های ابرآبگریز محسوب می‌شود [۲۹-۲۷]. هر چند منشا آن هنوز بطور کامل درک نشده است. نیاز است که رابطه‌ای بین پسماند زاویه تماس و ساختارهای سطحی و ترکیب درصدها برقرار شود. انواع زیادی از روش‌ها جهت تولید سطوح ابرآبگریز ارائه شده‌اند اما بیشتر آنها محدود به پژوهش آزمایشگاهی بوده و برای تولید صنعتی مناسب نیستند. سطوح ابرآبگریز طبیعی نظیر برگ نیلوفر آبی زنده هستند. سطوح آنها می‌توانند به راحتی تعمیر یا بازآرایی شوند. برای سطوح ابرآبگریز ساخته بشر، از توانایی دفع آب به تدریج کاسته شده که این کاهش در اثر استفاده طولانی مدت و تجمع آلاینده‌ها رخ می‌دهد. این مشکل توسط افزودن پوشش‌های فتوکاتالیستی نظیر TiO_2 و آپاتیت تا حدی رفع شده است. هر دوی این کاتالیست‌ها می‌توانند لکه‌های آلی را تحت تابش فرابنفش (UV) اکسید کنند. هر چند، یک نقطه ضعف TiO_2 این است که سطح پس از تابش، ابرآبدوست می‌شود که تمایل بالاتری نسبت به لکه‌ها دارد. کاتالیست بر پایه آپاتایت خاصیت سطحی را تحت تابش UV تغییر نمی‌دهد. مشکل مهم دیگر در کاربرد سطوح ابرآبگریز مقاومت سایشی است. برگ نیلوفر آبی بسیار شکننده است. ساختن نانو و میکروساختارهای مستحکم، از اهمیت کلیدی در کاربرد این سطوح برخوردار است. گزارش‌های زیادی در این مورد وجود ندارد [۳۰].

۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش، به منظور تهیه پوشش ابرآبگریز و خود تمیز شوندگی آنتی‌باکتریال از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانوذرات سیلیکا به عنوان ماده اولیه، از تتراهیدروفوران به عنوان حلال استفاده گردیده است.

جدول ۱: مشخصات مواد اولیه جهت تهیه پوشش آنتی‌باکتریال.

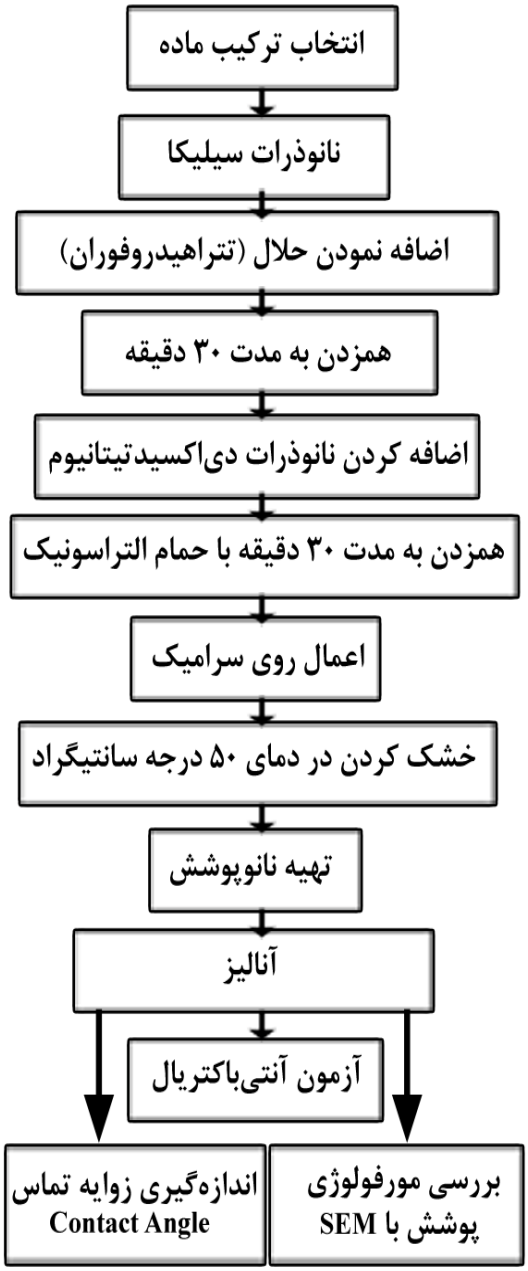
ماده	درصد خلوص	شرکت سازنده	دانسیته
نانوذرات سیلیکا	٪۹۹/۹	Nano Neutrino	۲/۲ g/cc
نانوذرات TiO_2	٪۹۹/۹	Nano Neutrino	۳/۸۴ g/cc
تتراهیدروفوران	٪۹۹/۶	Merck	۰/۸۹ g/cm^3

از ریخته‌گری محلولی جهت آماده‌سازی پوشش استفاده شده است بطوریکه غلظت‌های مختلفی (۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷) از نانوذرات سیلیکا بطور کامل در ۳۰ میلی‌لیتر تتراهیدروفوران در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد حل گردید و سپس نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در غلظت‌های (۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷) به محلول افزوده شدند و سپس محلول به مدت ۶۰ دقیقه با سرعت ۸۰۰ rpm همزده شد تا به خوبی پراکنده شوند. سپس به مدت ۴۵ دقیقه در حمام التراسونیک قرار داده شد.

سپس سرامیک‌ها توسط آب مقطر و استون شستشو داده شدند. این فرآیند تمیزکاری سرامیک برای ارتقا چسبندگی لایه‌ها به سطح سرامیک که از اهمیت زیادی برخوردارند انجام شد. در نهایت محلول توسط دستگاه اسپینکوتر مدل (S.C.S.86) روی سرامیک از قبل تمیز شده ریخته شد و در دمای ۵۰ °C خشک گردید. بررسی سطح و مورفولوژی پوشش آبگریز آنتی‌باکتریال و خود

تمیز شونده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (EM3200)، ساخت شرکت (Kyky) آلمان و اندازه‌گیری شد.

زاویه تماس پوشش با دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل (Kruss G10) ساخت کشور آلمان مورد مطالعه قرار گرفت. فلوچارت کارهای عملی در شکل ۳ آورده شده است.



شکل ۳: فلوچارت مراحل تهیه پوشش.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی آزمون کشت میکروبی

در خصوص ارزیابی تست میکروبی پوشش نانوکامپوزیتی نانوذرات سیلیکا و دی‌اکسید تیتانیوم روی قطعات سرامیکی بر علیه باکتری سپودوموناس ائروژینوزا و استافیلوکوکوس اورئوس قبل از انجام آزمون‌های نهایی کشت (۲۴ ساعت) از آنها تهیه شده و از کلنی‌های خالص سوسپانسیون میکروبی معادل نیم مک فارلند (۱۰۸×۱/۵) تهیه و در کلیه نمونه‌ها با غلظت مختلف از هر دو نانوذره به میزان ۱ میلی‌لیتر در سطح پوشش از دو باکتری بطور جداگانه در محیط کنترل در سطح کاشی معمولی رشد داده شد و کلیه نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد در انکوباتور قرار داده شدند و در محیط کشت سینیتیک انکوبه شدند که در ادامه از نمونه‌های مورد نظر توسط سواب استریل مرطوب نمونه‌برداری انجام شد و در سطح محیط کشت (Trypti Case Soy Agar) رشد داده شد و بعد از ۲۴ ساعت از لحاظ رشد مورد ارزیابی قرار گرفتند که تاثیر نانوذرات مورد نظر بیانگر این بوده است که در کلیه نمونه‌ها هیچ میکروارگانیسمی رشد نکرده است در حالیکه در سطح نمونه شاهد از هر دو باکتری رشد وجود داشته است پوشش‌های آغشته شده به دو نوع میکروب عدم رشد خوبی را در برابر میکروب‌ها از خود به نمایش گذاشتند نکته جالب اینکه در هیچ کدام از غلظت‌های بدست آمده میکروب در سطح پوشش رشد نکرد. بطور کلی نانوذرات سیلیکا در مقایسه با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم رفتار ضدمیکروبی کمتری از خود نمایش می‌دهند با توجه به اینکه نانوذرات سیلیکا از خود خواص میکروبی تا حدی بر جای می‌گذارند و وقتی با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم کامپوزیت می‌شوند خاصیت ضدمیکروبی آنها افزایش می‌یابد که آنرا می‌توان در غلظت‌های پایین نیز مشاهده نمود. همچنین این دو نوع نانوذره از پایین‌ترین مقدار سمیت برخوردار می‌باشند. با توجه به رفتاری که این پوشش در مقابل میکروب‌های موجود از خود به نمایش می‌گذارند به راحتی می‌توانند سطح سنگ و سرامیک را در برابر باکتری‌ها و ویروس‌ها بهبود بخشد علاوه بر این سطوحی غیرچسبنده (پر نمودن منافذ مستعد برای نفوذ میکروب‌ها) و آسان تمیز

شونده، پدید می‌آورد بنابراین آلاینده‌ها و ریزگردها را می‌توان از سطوح دور کند.

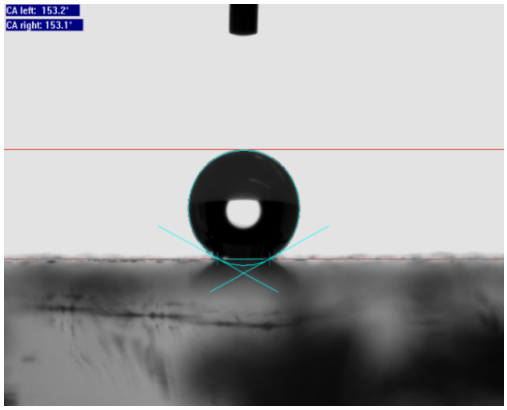
۳-۲- آنالیز نتایج زاویه تماس

جهت بررسی قابلیت خیس‌شوندگی نمونه‌های نانوکامپوزیت سیلیکا و دی‌اکسید تیتانیوم تست زاویه تماس استاتیک (CA) از نمونه‌ها گرفته شد. همانطورکه مشاهده می‌شود تمامی نمونه‌ها زاویه تماسی حدود ۱۵۰ درجه از خود نشان داده بنابراین طبق تعریف سطوح ابرآبگریز به شمار می‌روند. کامپوزیت‌ها زاویه تماس بالایی را نشان دادند و افزودن ۷۰ میلی‌گرم نانوذره سیلیکا به ۳۰ میلی‌گرم نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم تنها باعث افزایش ۳ درجه زاویه تماس نسبت به مقدار برابر نانوذرات سیلیکا و دی‌اکسید تیتانیوم می‌شود. همچنین افزودن بیشتر نانوذره در حد ۳۰ میلی‌گرم نانوذره سیلیکا به ۷۰ میلی‌گرم نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم، زاویه تماس را حدود ۴ درجه کاهش می‌دهد. در این پژوهش همچنین سعی بر آن بود که تاثیر مقادیر بالاتر نانوذرات سیلیکا نیز بررسی شود اما در مقادیر بالاتر حل شدن نانوذرات به سختی انجام می‌شد که بدلیل غلظت بیش از حد مواد نانو و عدم پراکندگی یکنواخت آنها در محلول می‌باشد. مشاهده می‌شود با توجه به مقادیر گزارش شده در جدول، می‌توان نتیجه گرفت که افزودن مقدار بالای نانوذرات سیلیکا به نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم می‌تواند نقش ناچیزی بر زاویه تماس در مقایسه با نسبت برابر داشته باشد و افزودن مقدار بالای نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به نانوذرات سیلیکا می‌تواند باعث کاهش زاویه تماس نیز شود بطوریکه در غلظت ۷۰ میلی‌گرم از نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم و ۳۰ میلی‌گرم نانوذره سیلیکا، زاویه تماس کاهش نشان داده که می‌توان آن را به عدم پراکنش مناسب نانوذرات در محلول و انباشتگی نانوذرات مرتبط دانست. با توجه به نتایج بدست آمده زاویه تماس این پوشش حاکی از آبگریزی پوشش می‌باشد. هیسترسیز زاویه‌ای پایین قطره با پوشش و کشش سطحی کم بوجود آمده بین فصل مشترک قطره و پوشش باعث عمل آبگریزی آن می‌شود. با توجه به زبری موجود در سطح پوشش مایع تنها با قسمت‌های صاف سطح تماس داشته و اینکه هلال زیر قطره صاف است که بیانگر این است که فواصل میان پیک‌های زبری بسیار کوچکتر از انحنای هلال بوده که بدلیل وزن مایع و فشار وارده توسط هلال بالایی می‌باشد. بنابراین در مقایسه با سطوح خیس شونده، تماس واقعی بین قطره چسبنده و سطح بسیار کوچک می‌باشد کاهش کشش قطره آب با سطح به شدت برهمکنش روی سطح مشترک جامد/مایع را کاهش داده و یک لایه نازک از هوا را تولید نموده تا یک شرط مرزی جدید هوا/آب برقرار کند. نتایج زاویه تماس نشان می‌دهد که فصل مشترک بین قطره و سطح پوشش مناسب بوده و سبب آبگریزی شده است. جدول ۲ مقادیر زاویه تماس برای نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۲: مقادیر زاویه تماس.

مقدار ماده (mg)	SiO_2:۵۰ TiO_2:۵۰	SiO_2:۷۰ TiO_2:۳۰	SiO_2:۳۰ TiO_2:۷۰
زاویه تماس (درجه)	۱۵۳	۱۵۶	۱۴۹

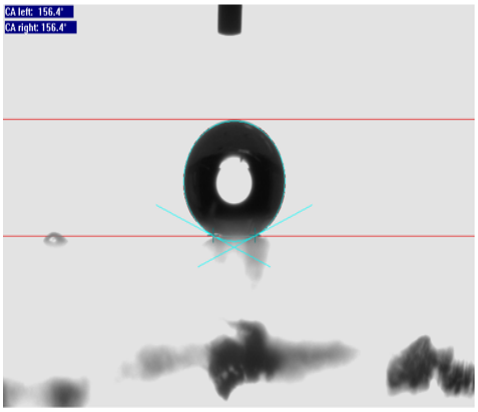
جهت تعیین آبگریزی پوشش تولید شده ۰/۵ گرم نانوذره سیلیکا و ۰/۵ گرم نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم زاویه تماس بین قطره و سطح پوشش اندازه‌گیری شد. زاویه تماس قطره آب با سطح پوشش بدست آمده بالای ۱۵۰ درجه است که حاکی از ابرآبگریزی پوشش بدست آمده می‌باشد.



شکل ۴: پروفایل یک قطره آب روی سطح پوشش ۰/۵ گرم نانوذرات سیلیکا و ۰/۵ گرم نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم.

که روی آنها یک قطره آب شکل کروی را تشکیل می‌دهد، بنابراین تماس قطره و سطح بسیار کوچک می‌باشد و هیسترسیز زاویه بالایی از خود به نمایش نمی‌گذارد. زاویه

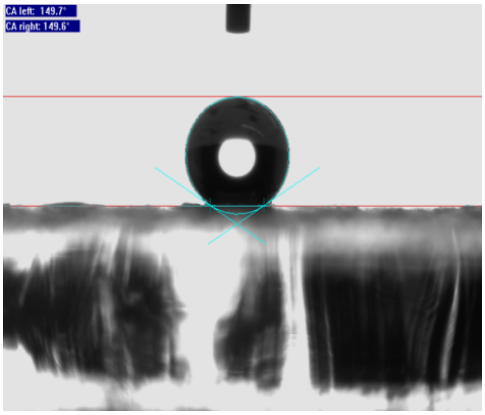
چپ و راست قطره قرار گرفته روی سطح زبر پوشش به ترتیب ۱۵۳/۲ و ۱۵۳/۱ درجه می‌باشد که سطح پوشش را نسبتا یکنواخت نشان می‌دهد. شکل ۵، جهت تعیین آبگریزی پوشش تولید شده، ۰/۷ گرم نانوذرات سیلیکا با غلظت ۰/۳ گرم نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم زاویه تماس بین قطره و سطح پوشش، را نشان می‌دهد. بطوریکه سطح پوشش داده شده زاویه تماسی در حدود ۱۵۶ درجه را دارا می‌باشد. که زاویه چپ و راست قطره قرار گرفته روی سطح زبر پوشش ۱۵۶/۴ و ۱۵۶/۴ درجه می‌باشد. برابر بودن زاویه تماس چپ و راست پوشش، یکنواختی سطح پوشش زبر ابرآبگریز را نشان می‌دهد. علاوه بر این پوشش ایجاد شده دارای زبری بالاتری نسبت به پوشش کامپوزیتی نانوذرات سیلیکا و اکسید تیتانیوم با غلظت برابر می‌باشد که در تفاوت زاویه تماس قطره به وضوح قابل رویت می‌باشد.



شکل ۵: پروفایل یک قطره آب روی سطح پوشش ۰/۷ گرم نانوذره سیلیکا و ۰/۳ گرم نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم.

افزودن بالای غلظت نانوذرات سیلیکا به نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم سبب ایجاد زاویه تماس بالاتری می‌شود تا جایی که نانوذرات به مقدار بهینه خود برسند و رفتار ابرآبگریزی از خود به نمایش می‌گذارد بطوریکه سطح پوشش بسیار متخلخل بوده است همچنین کاهش کشش سیالی سطح ابرآبگریز بدلیل دفع آب سطح است که به شدت برهمکنش روی سطح مشترک جامد/مایع را کاهش داده که دلیل آن زاویه تماس بالا می‌باشد. تغییر در میکروساختار سطحی پوشش بوسیله نانوذرات در حین خشک شدن کامپوزیت پسماند زاویه تماس را کاهش و ابرآبگریزی را بهبود می‌بخشد. زاویه تماس بدست آمده تنها تابعی از جزء جامد برای یک سطح معین با زاویه تماس θ می‌باشد که سهم قسمت جامد تا جای ممکن کم می‌باشد. شکل ۶، پوشش تولید شده، ۰/۳ گرم نانوذرات سیلیکا و ۰/۷ گرم نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با زاویه تماس بین قطره و سطح پوشش، را نشان می‌دهد. زاویه تماس قطره با سطح پوشش با افزایش غلظت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم کاهش یافته و زاویه تماس آن به زیر ۱۵۰ درجه رسیده است که در مقایسه با پوشش ۰/۵ گرم نانوذره سیلیکا و ۰/۵ گرم نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم هم کمتر می‌باشد.

زاویه تماس اندازه‌گیری شده حدود ۱۴۹ می‌باشد که زاویه چپ و راست قطره قرار گرفته روی سطح زبر پوشش به ترتیب ۱۵۳/۲ و ۱۵۳/۱ می‌باشد.

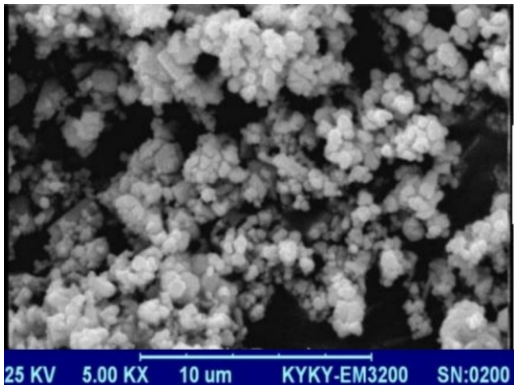


شکل ۶: پروفایل یک قطره آب روی سطح پوشش ۰/۳ گرم سیلیکا با غلظت ۰/۷ گرم نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم.

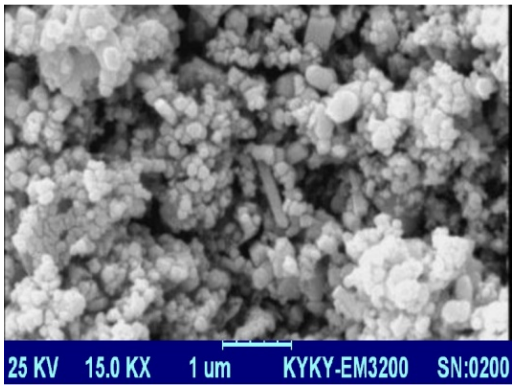
نتایج بدست آمده حاکی از نشستن بیشتر قطره روی سطح می‌باشد که طبق رابطه Wenzel انرژی سطحی آن بالا رفته است و تغییرات انرژی سطحی زیاد شده است و باعث کاهش آبگریزی پوشش گردیده است. دلیل آن تمایل به آبدوستی دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد که با خاصیت فوتوکاتالیستی آلودگی را از سطح حذف می‌کند. با توجه به افزایش پسماند زاویه تماس و کاهش زاویه تماس، دلیل اصلی آن رابطه بین پسماند زاویه تماس و ساختارهای سطحی در پوشش و ترکیب درصد زیاد است که پسماند زاویه تماس بدلیل ناهمگونی شیمیایی و زبری می‌باشد.

۳-۳- بررسی نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر بدست آمده SEM، از سطح پوشش نمونه ۰/۵ گرم نانوذره سیلیکا و ۰/۵ گرم نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم را در شکل ۷ را نشان داده است.



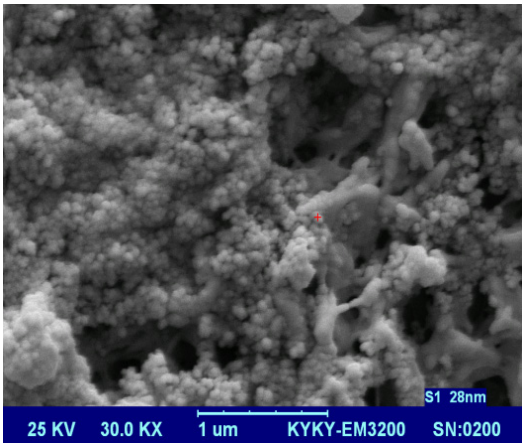
(a)



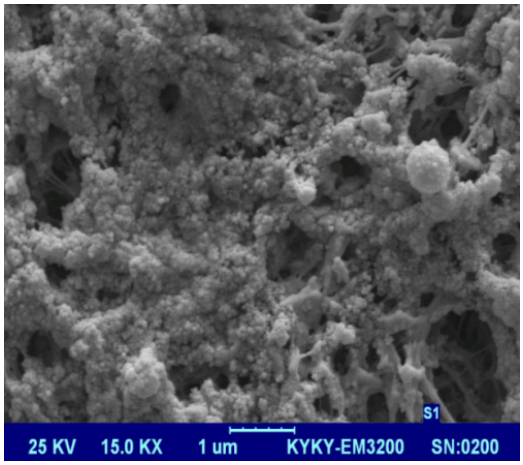
(b)

شکل ۷: تصاویر SEM سطح پوشش نمونه ۰/۵ g نانوذره سیلیکا و ۰/۵ g نانوذرات TiO_2 در دمای ۵۰ °C، a) ۵۰۰۰X و b) ۱۵۰۰۰X.

سطح پوشش کاملا زبر می‌باشد همچنین از تصویر گرفته شده می‌توان دریافت که سطح پوشش کامپوزیت متخلخل بوده و این نانوذرات ساختار میکرو و نانو را بوجود آورده‌اند، بطوریکه نانوذرات سیلیکا و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به خوبی پراکنده شده‌اند که این عمل می‌تواند باعث بهبود خاصیت آبگریزی شود و انرژی سطحی را که یکی از دلایل کاهش آبگریزی می‌باشد را پایین آورد همچنین می‌توان اندازه نانوذرات را که زیر ۱۰۰ نانومتر می‌باشند مشاهده کرد با توجه به زبری موجود در سطح پوشش آب نمی‌تواند درون این برجستگی‌ها نفوذ کند و روی آن معلق می‌ماند و زوایای تماس بسیار بالاتری نسبت به سطوح صاف و خیس شونده ایجاد می‌کند. خیس شوندگی پوشش مستقیما با انرژی سطحی مرتبط است که کنترل خیس شوندگی با انرژی سطحی پایین امکان‌پذیر می‌باشد. شکل ۸، تصاویر گرفته شده SEM از سطح پوشش نمونه ۰/۷ گرم نانوذرات سیلیکا با غلظت ۰/۳ گرم نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم نشان می‌دهد.



(a)



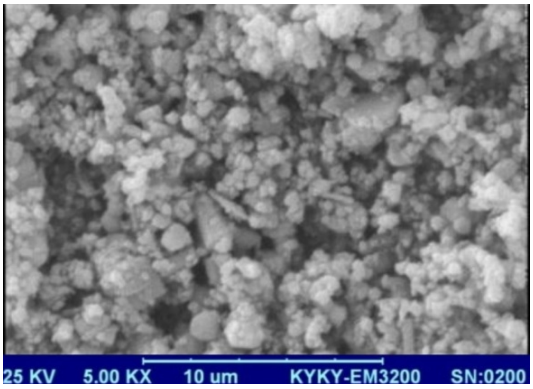
(b)

شکل ۸: تصاویر SEM سطح پوشش نمونه ۰/۷ g نانوذرات سیلیکا با ۰/۳ g نانوذرات TiO_2 در دمای ۵۰ °C، a) ۱۵۰۰۰X و b) ۳۰۰۰X.

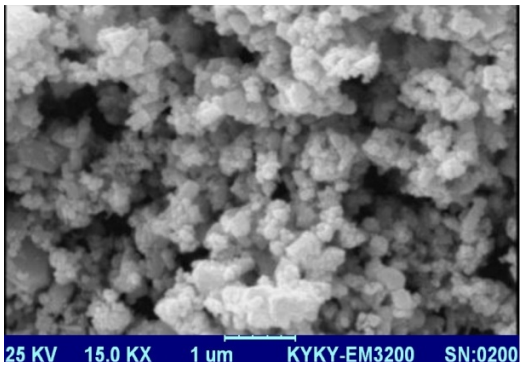
نانوساختارهای ریزی روی سطح تشکیل شده است بطوریکه شبکه بهم پیوسته‌ای از نانوذرات سیلیکا روی سطح نانوذرات اکسید تیتانیوم شکل گرفته که زبری‌های نانویی را بوجود آورده است. چون نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم زیر نانوذرات سیلیکا قرار گرفته‌اند و نانوذرات سیلیکا را به سطح هدایت کرده‌اند و سبب ابرآبگریزی شده

است. با توجه به اینکه غلظت نانوذرات سیلیکا از غلظت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بیشتر است سطحی به شدت زبر بوجود آمده است و منجر به افزایش خواص ابرآبگریزی می‌شود. پس هر چه غلظت نانوذرات سیلیکا نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم بیشتر باشد خاصیت آبگریزی نیز بطور محسوسی افزایش پیدا می‌کند. همچنین در تصویر مشاهده می‌شود پراکندگی نانوذرات کاملا یکنواخت است و مورفولوژی آنها کروی می‌باشد. مزایای ذکر شده بطور قوی به موفقیت و ابرآبگریزی پوشش اشاره می‌کند و می‌توان ساختار دوتایی میکرو و نانو را مشاهده کرد که برای پایدارسازی ابرآبگریزی مهم می‌باشد. طبق نظریه‌های موجود در این زمینه، تنها تشکیل همزمان زبری نانویی و میکرویی است که می‌تواند رفتار ابرآبگریزی روی سطح نمونه ایجاد کند و انرژی سطحی را تا حد امکان کاهش دهد اثر مثبت نانوذرات سیلیکا بر افزایش خاصیت آبگریزی امری اثبات شده است. شکل ۹، تصاویر گرفته شده SEM از سطح پوشش نمونه ۰/۳ گرم نانوذرات سیلیکا و ۰/۷ گرم نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم نشان می‌دهد. اگر غلظت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم افزایش یابد از شدت آبگریزی کاسته می‌شود که مهمترین دلیل آن تمایل به آبدوستی دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد و کنترل نانوساختار سطح تنها از طریق غلظت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانوذرات سیلیکا امکان‌پذیر می‌باشد. تغییر در نانوساختار سطحی دلیل اصلی افزایش هیسترسیز و انرژی سطحی هستند که در شکل ۹ به وضوح دیده می‌شود که قطر نانوذرات کامپوزیت شده افزایش پیدا کرده است که با افزایش غلظت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، چسبندگی پوشش نانوکامپوزیت کاهش پیدا می‌کند.

در این نمونه تشکیل انبوهی از نانوذرات به وضوح قابل مشاهده است. دقت بیشتر نشان می‌دهد که از تشکیل نانوکرات بطور کامل و همگن روی سطح جلوگیری شده است. این پدیده زبری را به راحتی می‌تواند کاهش دهد که یکی از دلایل کاهش زاویه تماس می‌باشد. اما در نمونه‌ای که غلظت نانوذرات سیلیکا بالاست پوشش همگن‌تر می‌باشد. همچنین می‌توان اندازه نانوذرات را که زیر ۱۰۰ نانومتر می‌باشند مشاهده کرد.



(a)



(b)

شکل ۹: تصویر SEM سطح پوشش ۰/۳ g نانوذرات سیلیکا و ۰/۷ g نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم دمای ۵۰ °C، a) ۵۰۰۰X و b) ۳۰۰۰X.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پوشش ابرآبگریزی با خاصیت آنتی‌باکتریال از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با نانوذرات سیلیکا تهیه شد. زاویه تماس نمونه‌ها با افزایش درصد نانوذرات سیلیکا افزایش و با افزایش درصد نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم کاهش یافت. نتایج زاویه تماس (CA) حاکی از آن است که با افزایش درصد نانوذرات سیلیکا زاویه تماس افزایش پیدا می‌کند با افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم از زاویه تماس و آبگریزی پوشش به شدت کاسته می‌شود که تمایل به آبدوستی اکسید تیتانیوم را می‌رساند. دمای خشک کردن یکی از پارامترهای موثر در پوشش‌های آبگریز می‌باشد. بنابراین هنگامی که دمای خشک شدن به سمت ۱۰۰ °C می‌رود از آبگریزی پوشش کاسته و پوشش ناپایدار می‌شود. دمای خشک کردن بهینه، ۵۰ °C بود. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دهنده مورفولوژی کروی شکل و

زبر بودن سطح پوشش می‌باشد که از زبری دوتایی میکرو و نانو تشکیل شده است که باعث بهبود آبگریزی می‌شود و با افزایش بیش از حد نانوذرات سیلیکا و دی‌اکسید تیتانیوم زبری پوشش کاهش پیدا می‌کند و در آزمون کشت میکروبی که در مقابل دو باکتری سپودوموناس ائروژینوزا و استافیلوکوکوس اورئوس که عموما در بیمارستان‌ها رایج است تمامی نمونه‌ها خاصیت آنتی‌باکتریال از خود نشان دادند و مشخص شد که کامپوزیت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و سیلیکا خاصیت ضد میکروبی از خود بر جای می‌گذارند.

سپاسگزاری

نویسندگان لازم می‌دانند از کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی کرمان به منظور فراهم آوردن تسهیلات لازم برای انجام این پژوهش قدردانی کنند.

مراجع

[1] H. Eriksen, B. Iversen, *Journal of Hospital Infection*, **60**, 2005, 40.
[2] M. Hadi, M. Karimi, *Iranian Journal of Health and Environment*, **4**, 2011, 14.
[3] C. Sayes, A. Boyd, J. Falkner, *Science Technolog and Environment and Microbial Response*, **39**, 2005, 4307.
[4] D. Lin, B. Xing, *Inhibition of Seed Germination and Root Elongation*, **150**, 2007, 243.
[5] G. Jones, D. Stickler, *Journal of Antimicrob Chemother,* **57**, 2006, 266.
[6] F. Siedenbiedel, J. Tiller, *Antimicrobial Surfaces Polymer*, **31**, 2010, 2142.
[7] E. Shirtcliffe, *Interface Science*, **182**, 2009, 165.
[8] E. Sun, *Small Applied Surface Science*, **1**, 2008, 959.
[9] E.A. Feng, *Superoleophobic Surfaces Polymer*, **43**, 2013, 2012.
[10] E. Xue, *Journal of Chemical*, **80**, 2013, 450.
[11] M. Schmucker, H. Schneider, *Journal of European Ceramic Societ*, **88**, 2013, 488.
[12] T. Watanabe, *Thin Solid Film*, **351**, 1999, 260.
[13] P. Falaras, *Journal of Photo Energy*, **5**, 2003, 23.
[14] T. Matsunaga, R. Tomoda, H. Wake, *Journal of Microbiol*, **29**, 1985, 211.
[15] H. Horiguchi, *Chemistry of Antimicrobial Agents*, **73**, 1980, 46.
[16] L. Kavan, *Journal of Chem.*, **118**, 1996, 6716.
[17] E.A. Zhang, *Science Technology and Materials and Interfaces*, **6**, 2010, 236.
[18] E.A. Sun, *Accounts of Chemical Research*, **38**, 2012, 644.
[19] S.T. Aruna, *Applied Surface Science*, **258**, 2008, 3202.
[20] D. Jiang, *Applied Surface Science*, **256**, 2010, 7088.
[21] M.R. Cardoso, *Applied Surface Science*, **8**, 2011, 3281.
[22] D.B. Mahadik, *Applied Surface Science*, **1**, 2011, 158.
[23] E.A. Koch, *Applied Materials and Interfaces*, **54**, 2009, 137.
[24] S. Santangelo, *Applied Surface Science*, **65**, 2014, 446.
[25] E.A. Xue, *Chemical Society Reviews*, **43**, 2007, 136.
[26] W. Yuzheng, *Applied Surface Science*, **84**, 2014, 608.
[27] E.A. Nakajim, *Surf. Coat. Tech.*, **112**, 2004, 533.
[28] Y. Wang, *Colloids and Surfaces*, **441**, 2014, 298.
[29] H. Wan, J. Yang, *Journal of Colloid and Interface Science*, **417**, 2014, 18.
[30] E.A. Bravo, *Langmuir*, **23**, 2007, 7293.