

Nghiên cứu chức năng hóa bề mặt trong suốt có khả năng chống băng tuyết: Một cách tiếp cận mới

Nguyễn Thanh Bình*

¹Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên, 20 Lương Ngọc Quyến, phường Quang Trung, TP Thái Nguyên, tỉnh Thái Nguyên, Việt Nam

Ngày nhận bài 24/1/2022; ngày chuyển phản biện 28/1/2022; ngày nhận phản biện 18/2/2022; ngày chấp nhận đăng 23/2/2022

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, tác giả trình bày một cách tiếp cận mới trong chế tạo bề mặt chống đóng băng trên các bề mặt trong suốt thông qua phương pháp ăn mòn khắc sâu ion (deep reactive ion etching - DRIE) trên vật liệu thủy tinh. Các thông số về khả năng chống đóng băng được kiểm nghiệm gồm: lực liên kết giữa băng - bề mặt (adhesive strength) và thời gian hóa rắn (freezing time) trên các mẫu với độ dính ướt khác nhau, bao gồm: mẫu thô (không xử lý), mẫu hoàn toàn dính ướt (superhydrophilic), dính ướt (hydrophilic), không dính ướt (hydrophobic) và hoàn toàn không dính ướt (superhydrophobic). Sau khi khảo sát, bề mặt hoàn toàn không dính ướt cho thấy sự vượt trội về các thông số so với các mẫu còn lại, khẳng định sự ưu việt của hiện tượng không dính ướt và vai trò quan trọng của việc xử lý bề mặt. Ngoài ra, bằng cách chế tạo cấu trúc hình nón cụt mô phỏng cấu trúc mắt bướm đêm bằng phương pháp ăn mòn khắc sâu, bề mặt chế tạo sẽ cho độ truyền qua trong vùng khả kiến cao hơn đáng kể so với mẫu thô ban đầu. Đây là một nghiên cứu mới, đề xuất một phương pháp chế tạo bề mặt chức năng nhanh chóng, có tính ứng dụng cao cho các bề mặt hoạt động trong môi trường khắc nghiệt và các ứng dụng quang học ngoài trời.

Từ khóa: bề mặt chức năng, chống băng tuyết, trong suốt.

Chỉ số phân loại: 2.5

1. Đặt vấn đề

Đóng băng là hiện tượng chuyển pha từ lỏng sang rắn của các chất lỏng, phổ biến nhất ở các bề mặt trái đất là nước. Ngoài vẻ đẹp ở các festival, đóng băng gây ra rất nhiều trở ngại cho cuộc sống hàng ngày, giao thông, truyền tải điện... Băng đóng trên cánh máy bay có thể gây ra hiện tượng mất lực nâng và dẫn đến các tai nạn thảm khốc [1-4]. Băng hình thành trên hệ thống truyền tải điện có thể làm đứt gãy vì quá nặng, gây nguy hiểm cho người và phương tiện di chuyển phía dưới [5, 6]. Băng hình thành trên tàu bè gây nguy hiểm trong di chuyển [7], băng đóng trong các cánh tuabin dẫn đến các tình huống nguy hiểm khi vận hành [8].

Trong vài thập kỷ gần đây, có rất nhiều các nghiên cứu tập trung vào việc phòng chống, xử lý hiện tượng đóng băng, gọi là anti-icing [9-11]. Khái niệm anti-icing có thể dễ hiểu hơn nếu chúng ta so sánh nó với các phần mềm chống virus (anti-virus softwares). Nếu như các phần mềm anti-virus ngăn cản virus thâm nhập vào máy tính và loại trừ nó nếu như xuất hiện trong máy tính, thì các khái niệm anti-icing cũng như vậy. Các bề mặt anti-icing sẽ phòng chống đóng băng trên các bề mặt và nếu băng có hình thành thì cũng sẽ được loại bỏ dễ dàng.

Về phương diện vật lý, người ta phân loại anti-icing ra làm 3 loại: băng hình thành trên những bề mặt từ những giọt nước với một vận tốc ban đầu ứng với các trận mưa trong thời tiết lạnh xấp xỉ 0°C [12-15]; băng hình thành từ quá trình ngưng tụ nước trên các bề mặt nhiệt độ thấp [16-18]; băng hình thành từ

những giọt nước tĩnh [15, 19-23]. Trường hợp thứ 3 tương ứng với việc băng đã hình thành trên các bề mặt, cách tiếp cận bây giờ trở thành gia tăng tối đa thời gian hóa rắn của chúng và làm thế nào để loại bỏ nó một cách dễ dàng nhất [21-23].

Có nhiều phương cách để đạt được một bề mặt anti-icing, trong đó bề mặt không dính ướt được các nhà khoa học tin tưởng là một cách tiếp cận tiềm năng nhất vì những tính chất đáng quý của chúng như: góc tiếp xúc rất lớn (thường lớn hơn 150°), góc nghiêng nhỏ (là góc nghiêng bề mặt làm cho giọt nước bị lăn hoặc trượt khỏi bề mặt, thường ~2°C đối với không dính ướt). Bề mặt không dính ướt được lấy cảm hứng thiên nhiên từ cấu trúc của lá sen, là sự kết hợp của 2 cấu trúc micro mét và nano mét, được bao phủ bởi một lớp sáp không dính ướt. Từ sự kết hợp này, các nhà khoa học đã chế tạo rất nhiều bề mặt hoàn toàn không dính ướt với các phương pháp khác nhau như: khắc quang (lithography), khắc khô (dry etching), khắc ướt (wet etching), phủ bề mặt (surface coating) [9, 18, 24, 25]... với mục đích là tạo độ nhám càng nhỏ càng tốt. Các bề mặt sau khi được tạo độ nhám thích hợp sẽ được bao phủ bởi một lớp hợp chất hóa học kỵ nước. Một điều rất quan trọng cần được chú ý đó là bề mặt không dính ướt chỉ có thể đạt được nếu thỏa mãn cả 2 điều kiện: độ nhám và hợp chất hóa học kỵ nước. Nếu chỉ có riêng 1 trong 2 điều kiện thì sẽ chỉ có thể có bề mặt hoàn toàn dính ướt hoặc dính ướt. Nguyên nhân được giải thích bởi hình thái của giọt nước trên bề mặt, mà nguyên nhân sâu xa chính là sự kết hợp của vi cấu trúc và hợp chất hóa học kỵ nước để tạo nên sức căng bề mặt nước - không

*Email: binhnt@tnue.edu.vn

A study on the functionalisation of transparent anti-icing surface: A new approach

Thanh Binh Nguyen*

¹Thai Nguyen University of Education,

20 Luong Ngoc Quyen Street, Quang Trung Ward, Thai Nguyen City, Thai Nguyen Province, Vietnam

Received 24 January 2022; revised 18 February 2022; accepted 23 February 2022

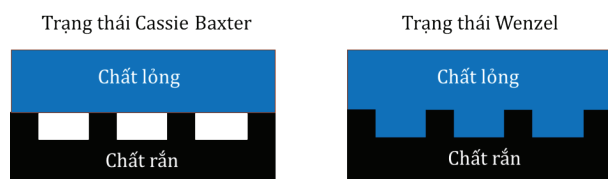
Abstract:

In this study, the author presented a novel approach to manufacture a transparent anti-icing surface through Deep reactive ion etching (DRIE) method on the glass substrate. Tested anti-icing parameters include: adhesive strength and freezing time on samples with different wettability, including as-received (untreated), superhydrophilic, hydrophilic, non-hydrophobic, and superhydrophobic. The results demonstrated the outstanding performance given by the superhydrophobic surface compared to the other samples, confirming the superiority of the non-wetting phenomenon and the important role of the surface treatment. In addition, by introducing a uniformed truncated structure that mimics the moth's eye structure, the fabricated surface illustrated a significantly higher transmittance in the visible region compared to the as-received sample. This new study proposes a fast and highly applicable fabrication method for functional surfaces operating in harsh environments and outdoor optical applications.

Keywords: anti-icing, functional surfaces, transparent.

Classification number: 2.5

khí đến mức lực Laplace sẽ không còn chiếm ưu thế. Hình thái khi đó sẽ là Cassie-Baxter (thể tích nước nằm trên đỉnh các cấu trúc micro, nano), thay vì Wenzel (thể tích nước bao trùm tất cả cấu trúc) (hình 1).



Hình 1. Trạng thái Cassie-Baxter và Wenzel.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày một cách tiếp cận mới để chế tạo bề mặt chống đóng băng trên các bề mặt trong suốt thông qua phương pháp ăn mòn khô trên vật liệu thủy tinh. Phương pháp này đã được sử dụng nhiều trong chế tạo hệ thống vi cơ điện tử (MEMS) trên các vật liệu thông dụng như silicone, thủy tinh. Tuy nhiên, việc sử dụng phương

pháp ăn mòn khô cho các ứng dụng chống băng tuyết kết hợp với nâng cao hiệu năng quang học trên các bề mặt trong suốt chưa từng được đề cập đến. Các ứng dụng như kính chắn gió, gương chiếu hậu, hay những bề mặt làm việc trong điều kiện lạnh giá sẽ là những ứng dụng mà nghiên cứu này hướng tới. Hai thông số sẽ được kiểm nghiệm đó là: lực liên kết giữa băng và bề mặt; thời gian hóa rắn trên các mẫu với độ dính ướt khác nhau: mẫu thô (không xử lý), mẫu hoàn toàn dính ướt, dính ướt, không dính ướt và hoàn toàn không dính ướt. Sau khi khảo sát bề mặt không dính ướt cho thấy, sự vượt trội về các thông số so với các mẫu còn lại, khẳng định sự ưu việt của hiện tượng không dính ướt và vai trò quan trọng của việc xử lý bề mặt. Ngoài ra, các cấu trúc mô phỏng mắt bướm đêm cho thấy sự gia tăng đáng kể hiệu năng quang học trên các bề mặt trong suốt, hứa hẹn một phương pháp chế tạo bề mặt kết hợp nhiều chức năng nhanh chóng và có tính ứng dụng cao.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Hóa chất được sử dụng trong quá trình chế tạo gồm có acetone, iso-propanol, ethanol tinh khiết (Merck KGaA, Đức) dùng để xúc rửa mẫu và loại bỏ hết tạp chất trên bề mặt. Hợp chất hóa học kỵ nước được sử dụng để thay đổi độ dính ướt của bề mặt là FOTS - Fluoroorthotriclorosilane (Merck KGaA, Đức) là một hợp chất có mạch cacbon dài với một đầu mạch là nguyên tử cacbon liên kết chặt chẽ với nguyên tử thủy tinh, đầu mạch còn lại là phân tử SiCl_3 không ưa nước.

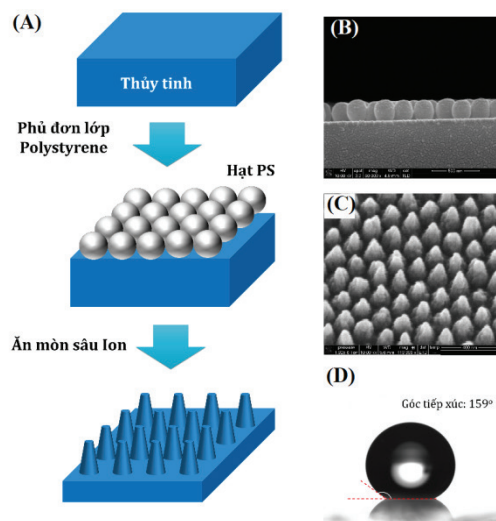
2.2. Quy trình chế tạo

Các mẫu được chế tạo bằng phương pháp ăn mòn khô kết hợp với sơn phủ hợp chất hóa học kỵ nước FOTS [25]. Hình 2A mô tả quá trình chế tạo bề mặt superhydrophobic trên đế thủy tinh. Đầu tiên, các đế thủy tinh (kích thước 3x3 cm) được rửa sạch lần lượt trong acetone, Iso-propanol, ethanol (mỗi quá trình 10 phút x 3 lần) để loại bỏ hết các tạp chất và bụi bẩn trên bề mặt. Sau đó, các đế được rửa lại bằng nước sạch (10 phút x 3 lần) trước khi làm khô bằng khí nitơ.

Quá trình ăn mòn khô được bắt đầu bằng cách nhúng các đế thủy tinh vào trong hỗn hợp dung dịch huyền phù của hạt polystyrene (PS), nước tinh khiết và ethanol. Dung dịch được pha trộn theo tỷ lệ nước:ethanol:PS tương ứng với 1:0,2:0,05 (theo khối lượng) để đảm bảo sự phân tán đều đặn và đơn lẻ của các hạt trong dung dịch. Đây là tỷ lệ được chúng tôi lựa chọn sau khi khảo sát với các tỷ lệ pha trộn khác nhau, đảm bảo sự hình thành của đơn lớp hạt PS. Sử dụng nồng độ lớn hơn của hạt PS sẽ dẫn đến việc tích tụ quá mức của chúng trên bề mặt thủy tinh (nhiều hơn 2 lớp), trong khi nếu sử dụng nồng độ nhỏ hơn sẽ không đảm bảo được sự tập hợp liên tục của hạt trên bề mặt.

Các đế thủy tinh được đặt theo chiều gần như thẳng đứng trong dung dịch huyền phù. Quá trình bay hơi chậm được gia

nhệt ở 40°C để đảm bảo độ bay hơi cần thiết của dung dịch. Lực mao dẫn tạo bởi bề thủy tinh và lớp dung dịch ngăn cách sẽ giúp hình thành đơn lớp hạt PS trên bề mặt thủy tinh một cách chậm rãi. Sử dụng nhiệt độ cao hơn sẽ dẫn đến việc các hạt nano PS tập hợp lộn xộn trên bề mặt, trong khi nếu sử dụng nhiệt độ thấp hơn với nồng độ trên sẽ không tạo nên được dòng đối lưu đủ mạnh để đưa các hạt tập hợp tại mặt phân cách. Sau 120 phút, bề thủy tinh được nhấc chậm ra khỏi dung dịch để thu được một màng đơn lớp các hạt PS trên bề mặt (hình 2B). Phương pháp tập hợp đơn lớp PS trên thủy tinh đã được nhóm chúng tôi thực hiện trong các nghiên cứu trước đó [23, 25], tuy nhiên trong các nghiên cứu đó, hạt PS được hòa tan chỉ trong dung môi ethanol và không có sự xuất hiện của dòng đối lưu do gia nhiệt, chính vì vậy sự hình thành đơn lớp gặp nhiều khó khăn và diện tích đơn lớp thu được không lớn. Với phương pháp này, chúng tôi đã cải thiện được yếu điểm đó khi đơn lớp PS tập hợp đều đặn trên toàn bộ diện tích mẫu.



Hình 2. Phương pháp chế tạo mẫu (A), ảnh SEM đơn lớp hạt PS trên bề mặt thủy tinh trước khi ăn mòn (B), cấu trúc nano trên bề mặt thủy tinh sau khi ăn mòn (C), và ảnh giọt nước trên bề mặt không dính ướt (D).

Mẫu sau đó được làm khô tự nhiên và đặt trong buồng ăn mòn sâu ion. Một hỗn hợp plasma của CF_4 , H_2 và O_2 với tỷ lệ 1:1:0,2 tương ứng của $CF_4:H_2:O_2$ và công suất thích hợp (80 W) được sử dụng để bắn phá bề mặt mẫu theo chiều từ trên xuống dưới nhằm mục đích ăn mòn chậm các cấu trúc bên dưới (bao gồm cả hạt PS và thủy tinh). Đơn lớp hạt PS sẽ có tác dụng như một lớp mặt nạ nhằm mục đích tạo nên các cấu trúc nano ở bên dưới. Ở nơi nào có hạt PS thì bề mặt thủy tinh ở dưới sẽ không bị ăn mòn và ngược lại. Công suất và tỷ lệ hỗn hợp được chúng tôi xác định sau nhiều lần thử nghiệm và cho thấy hiệu quả tốt nhất để đảm bảo khi hạt PS bị ăn mòn hết cũng sẽ là lúc các cấu trúc nano được hình thành trên mặt để thủy tinh. Hình 2C trình bày ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) của bề mặt sau quá trình ăn mòn khô và cho thấy các cấu trúc nano hình nón cụt được hình thành một cách

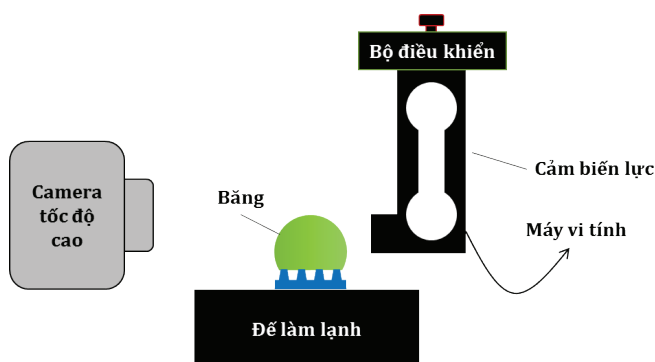
đều đặn trên bề mặt với kích thước đỉnh khoảng 80 nm và độ cao khoảng 150 nm. So với phương pháp đã được chúng tôi sử dụng [21], quá trình tạo hình cấu trúc nano đã có sự cải tiến đáng kể khi bỏ qua được bước giảm kích thước hạt. Bằng cách sử dụng tỷ lệ nồng độ và công suất hợp lý, dòng plasma có thể ăn mòn toàn bộ hạt nano PS cùng lúc với thời điểm cấu trúc nano hình nón cụt được hình thành.

Sau khi tạo cấu trúc nano, mẫu được đưa vào sơn phủ hợp chất không dính ướt. Mẫu được đặt trong buồng kín với 200 μ l dung dịch FOTS và nung ở nhiệt độ 150°C trong 120 phút. Sau khi xử lý, mẫu được làm nguội tự nhiên ở điều kiện phòng và kiểm tra chất lượng một cách định tính bằng nước sạch.

Kết quả cho thấy, bề mặt cấu trúc nano sau khi được sơn phủ hợp chất FOTS sẽ đạt tới trạng thái không dính ướt với góc tiếp xúc 159° và góc nghiêng dưới 2° (hình 2D). Để tạo nên các bề mặt với độ dính ướt khác nhau phục vụ cho việc đối sánh, chúng tôi sử dụng phương pháp xử lý bằng tia cực tím - Ozone (Ultraviolet - Ozone, UVO) trên mẫu không dính ướt để thay đổi độ dính ướt. Ở phương pháp này, các liên kết hữu cơ sẽ bị bẻ gãy và thay vào đó là các ion nguyên tử oxy, làm cho bề mặt sẽ trở nên dính ướt hơn. Cụ thể, trong trường hợp này các liên kết S-Cl ở bề mặt sẽ được thay thế bằng các liên kết S-O-, vốn là các liên kết có ái lực với nước lớn, càng xử lý lâu bằng UVO sẽ càng có nhiều liên kết S-O- được tạo ra trên bề mặt. Bằng cách kiểm soát thời gian xử lý UVO, chúng tôi có thể tạo ra các bề mặt với độ dính ướt khác nhau [22]

Trong thí nghiệm này, góc tiếp xúc được đo bằng thiết bị đo thông số bề mặt (Model DM-50, Kyowa Interface Science Co. Ltd., Nhật Bản) với thể tích nước là 10 μ l. Góc tiếp xúc được đo bằng phương pháp thuật toán tiếp tuyến 3 điểm và cho chúng ta những kết quả chính xác phụ thuộc vào năng lượng bề mặt của chất rắn. Mỗi bề mặt được đo ở ít nhất 5 vị trí và lấy giá trị trung bình. Để khảo sát mối tương quan giữa khả năng chống băng tuyết và độ dính ướt, chúng tôi chế tạo 5 bề mặt với những năng lượng bề mặt (độ dính ướt) khác nhau. Năng lượng bề mặt được định nghĩa là công cơ học cần thực hiện khi lực căng làm cho diện tích tiếp xúc (ở đây là thủy tinh - nước) thay đổi một đơn vị diện tích, nó phụ thuộc vào tính chất các phân tử của từng pha và các điều kiện môi trường.

Hình 2D trình bày trạng thái giọt nước (thể tích 10 μ l trên bề mặt không dính ướt với góc tiếp xúc khoảng 159° và góc nghiêng (góc trượt) khoảng 2°. Phép đo góc tiếp xúc là một trong những phương pháp thông dụng và điển hình nhất để kiểm tra độ dính ướt của một cặp bề mặt chất rắn - chất lỏng tại mặt phân cách giữa 3 pha rắn - lỏng - khí. Về phương diện vật lý, do lực hút giữa các phân tử ở bề mặt rắn - lỏng lớn hơn nhiều so với lực hút giữa các phân tử nước với nhau nên giọt nước sẽ có xu hướng trải ra trên bề mặt chất rắn. Bề mặt chất rắn nào càng ưa nước (năng lượng bề mặt lớn) thì diện tích trải ra càng lớn. Ngược lại, bề mặt chất rắn nào càng không ưa nước (năng lượng bề mặt nhỏ) thì giọt nước sẽ có xu hướng co cụm lại để tối thiểu hóa diện tích tiếp xúc lỏng - rắn.

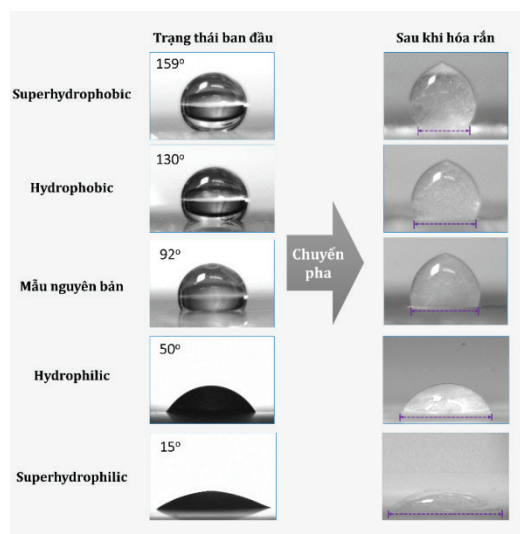


Hình 3. Bố trí thí nghiệm đo lực liên kết.

Hình 3 trình bày bố trí thí nghiệm đo lực liên kết giữa tinh thể băng tuyết với bề mặt chức năng. Mẫu được gắn vào một đế làm lạnh có thể điều chỉnh được nhiệt độ để tạo tinh thể băng tuyết (nhiệt độ mẫu được thiết lập ở mức -10°C). Một thể tích nước ($10\ \mu\text{l}$) được đặt trên bề mặt mẫu và bắt đầu tiến hành làm lạnh. Đế làm lạnh được nối với một cặp nhiệt điện có màn hình chỉ thị để có thể xác định chính xác nhiệt độ của mẫu. Sau khi thể tích nước hoàn toàn chuyển pha, một cảm biến lực (load cell) được sử dụng để đo đặc độ bền liên kết giữa băng và bề mặt mẫu. Cảm biến lực được điều khiển bởi một bộ điều khiển sẽ di chuyển theo phương ngang với tốc độ rất chậm ($50\ \mu\text{m/s}$) đến và chạm với tinh thể băng và đẩy cho đến khi băng hoàn toàn tách khỏi bề mặt mẫu. Cảm biến lực được kết nối với một phần mềm máy tính và ghi nhận lực tác dụng của nó lên tinh thể băng. Giá trị cao nhất ghi nhận được trên phần mềm trước khi băng được loại bỏ hoàn toàn chính là độ bền liên kết giữa băng và bề mặt. Độ bền liên kết giữa băng và bề mặt được tính cho một đơn vị diện tích (vì diện tích tiếp xúc khác nhau trên các bề mặt với cùng một thể tích nước ban đầu), vì thế chúng có đơn vị là kPa.

3. Kết quả và bàn luận

Hình 4 là minh chứng cho mối tương quan giữa độ dính ướt với góc tiếp xúc tại mặt phân cách. Xử lý bằng tia cực tím với những khoảng thời gian khác nhau cho chúng tôi những bề mặt có độ dính ướt khác nhau (bảng 1). Trạng thái của chất lỏng trên bề mặt sẽ là yếu tố quyết định tới độ bền liên kết giữa băng và bề mặt sau khi hóa rắn. Góc tiếp xúc giữa nước và bề mặt càng lớn (diện tích tiếp xúc nhỏ) sẽ đảm bảo cho diện tích tiếp xúc giữa băng và bề mặt nhỏ. Về bản chất, lực liên kết giữa hai bề mặt là lực hút tĩnh điện giữa các phân tử tại mặt phân cách, vì vậy nó phụ thuộc rất nhiều vào bản chất bề mặt và diện tích tiếp xúc [26, 27]. Diện tích tiếp xúc càng lớn, độ bền liên kết sẽ càng lớn nghĩa là những bề mặt không dính ướt sẽ đảm bảo hiệu năng chống băng tuyết tốt hơn so với các bề mặt dính ướt. Điều này được chứng minh trong hình 5 khi lực liên kết nhỏ nhất thuộc về mẫu superhydrophobic và tăng dần khi giảm dần góc tiếp xúc.



Hình 4. Trạng thái ban đầu và sau khi hóa rắn của thể tích nước trên bề mặt các mẫu khảo sát.

Kết quả khảo sát độ bền liên kết cho thấy sự phù hợp với các nghiên cứu có liên quan trong cùng lĩnh vực (bảng 1). So với mẫu nguyên bản ($580\ \text{kPa}$), bề mặt hoàn toàn không dính ướt cho thấy độ bền liên kết nhỏ hơn 7,25 lần ($80\ \text{kPa}$). Kết quả cho thấy mối tương quan tuyến tính giữa độ bền liên kết và độ dính ướt, khi độ dính ướt càng nhỏ thì lực độ bền liên kết càng nhỏ so với mẫu nguyên bản (phẳng hoàn toàn).

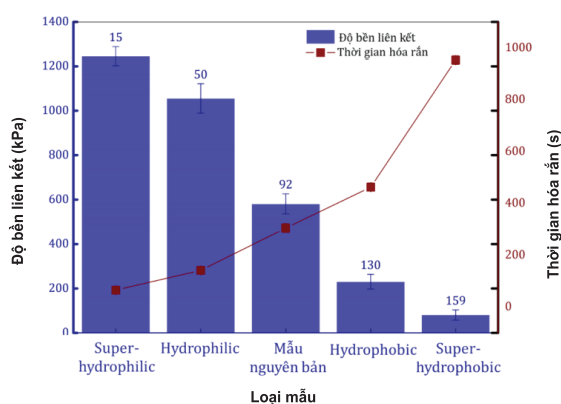
Bảng 1. Thống kê kết quả nghiên cứu.

Tên mẫu	Góc tiếp xúc (độ)	Độ bền liên kết (kPa)	Sai số	Thời gian hóa rắn (s)	Sai số
Hoàn toàn dính ướt	15	1245	± 43	65	± 4
Dính ướt	50	1055	± 66	141	± 6
Mẫu nguyên bản	92	580	± 45	304	± 5
Không dính ướt	130	230	± 33	482	± 6
Hoàn toàn không dính ướt	159	80	± 23	952	± 5

Khi độ dính ướt tăng lên, độ bền liên kết cũng tăng tương đối nhanh. Với mẫu có góc tiếp xúc 130° giá trị đo được là $230\ \text{kPa}$, giảm hơn 2,5 lần so với mẫu nguyên bản. Độ bền liên kết đặc biệt tăng mạnh khi góc tiếp xúc tiến về phía nhóm dính ướt ($<90^{\circ}$) với các giá trị đo được là 1055 và $1245\ \text{kPa}$, tương ứng với các mẫu 50 và 25° . Các kết quả đo đạc đã cho thấy sự quan trọng của việc kết hợp cấu trúc nano với chất hóa học kỵ nước, đặc biệt khi các mẫu đều có chung một cấu trúc bề mặt (trừ mẫu nguyên bản). Nguyên nhân của hiện tượng này là do sự thiếu hụt của các hợp chất hóa học kỵ nước để giảm thiểu năng lượng bề mặt, dẫn đến việc các phân tử chất lỏng (nước) có xu hướng dễ dàng liên kết với các phân tử oxit thủy tinh, kết quả là chất lỏng dễ dàng lan rộng trên bề mặt chất rắn trước khi hóa rắn. Sự thâm nhập của chất lỏng vào các cấu trúc nano trên các mẫu dính ướt dẫn đến hiệu năng chống băng tuyết của chúng còn kém hơn mẫu nguyên bản (phẳng) rất nhiều. Ngược lại, đối với các bề mặt được giảm thiểu độ bền liên kết bằng

các hợp chất hóa học kỵ nước, chúng luôn đảm bảo một lực liên kết nhỏ nhất giữa phân tử nước và thủy tinh, nghĩa là chất lỏng không dễ dàng lan rộng trên bề mặt mà có xu hướng co lại để tối thiểu hóa diện tích tiếp xúc. Các quá trình lan rộng này diễn ra trước khi chất lỏng hóa rắn, vì vậy, xét một cách toàn diện thì hình thái chất lỏng trên bề mặt chính là hình thái của khối băng trên bề mặt thủy tinh sau khi quá trình hóa rắn.

Như chúng tôi đã trình bày ở trên, một bề mặt không dính ướt chỉ có thể được hình thành khi hội tụ đủ 2 yếu tố: vi cấu trúc và hợp chất hóa học để giảm thiểu năng lượng bề mặt. Để thấy sự quan trọng của các cấu trúc nano trong trường hợp này, chúng ta có thể so sánh mẫu nguyên bản (92°) với các mẫu trong nhóm không dính ướt (từ 130° trở lên). Có thể dễ dàng nhận thấy sự ảnh hưởng của các cấu trúc nano tới việc giảm thiểu lực liên kết giữa bề mặt và băng. Điều này có thể được giải thích bằng hình thái Cassie-Baxter của chất lỏng trên cấu trúc bề mặt. Trạng thái này sẽ được duy trì từ khi bắt đầu thí nghiệm cho đến khi hoàn toàn hóa rắn, vì thế sẽ đảm bảo một diện tích tiếp xúc giảm hơn đáng kể

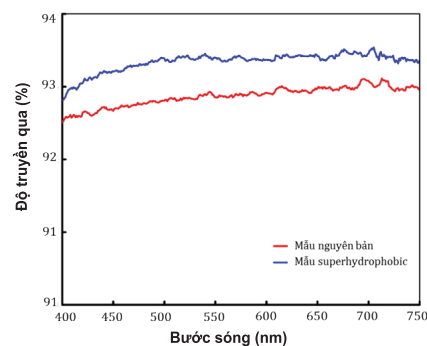


Hình 5. Độ bền liên kết và thời gian hóa rắn của cùng một thể tích nước trên các bề mặt có độ dính ướt khác nhau.

Ở phương diện tiếp theo, chúng tôi nghiên cứu thời gian hóa rắn của một thể tích nước xác định. Điều này rất quan trọng vì nó liên quan đến thời gian hiệu năng của bề mặt, nghĩa là thời gian còn duy trì được chức năng. Mặc dù thời gian hóa rắn của các thể tích nước được khảo sát có thể rất ngắn nhưng cũng có ý nghĩa lớn trong việc nghiên cứu về tính chất bề mặt cho những nghiên cứu sâu hơn. Thời gian hóa rắn được định nghĩa là khoảng thời gian từ thời điểm bắt đầu chuyển pha đến khi toàn bộ thể tích chất lỏng hoàn thành chuyển pha. Quá trình này được quan sát bằng camera tốc độ cao kết hợp với một đồng hồ bấm giây (độ chính xác đến 0,01 s) để xác định chính xác thời điểm chuyển pha cũng như thời gian hóa rắn. Bảng 1 trình bày kết quả khảo sát thời gian trên các mẫu và chứng minh sự quan trọng của độ dính ướt đối với hiệu năng chống đóng băng. Thời gian dài nhất cần thiết để hóa rắn một thể tích nước cố định thuộc về mẫu không dính ướt và giảm dần khi tính dính ướt tăng dần. Điều này được giải thích trên phương diện vật lý khi nhiệt lượng trong thể tích nước được

truyền theo chiều thẳng đứng từ trên xuống dưới xuống bề mặt đã được làm lạnh. Nhiệt lượng này phụ thuộc rất lớn vào diện tích tiếp xúc, do đó các mẫu càng đảm bảo diện tích tiếp xúc nhỏ thì càng cho chúng ta thời gian hóa rắn lớn [21]. Kết quả hình 5 cho thấy, mối quan hệ giữa thời gian hóa rắn và độ dính ướt của bề mặt cũng là một mối tương quan tuyến tính. Giá trị thấp nhất đo được thuộc về mẫu hoàn toàn dính ướt (65 s) và tăng dần khi góc tiếp xúc tăng dần. Thời gian hóa rắn cao nhất đo được thuộc về mẫu hoàn toàn không dính ướt với 942 s, tương đương 15 phút 40 s và giảm khá mạnh khi góc tiếp xúc giảm về 130°. Giá trị này dài hơn gấp 3 lần so với mẫu nguyên bản và 14,6 lần so với mẫu hoàn toàn dính ướt.

Kết quả ở hình 5 cho thấy sự cần thiết của hợp chất hóa học kỵ nước trong việc kéo dài thời gian hóa rắn cho chất lỏng trên bề mặt. Bề mặt với cấu trúc nano như năng lượng bề mặt lớn (nhóm có góc tiếp xúc nhỏ hơn 90°) cho thấy thời gian hóa rắn rất thấp khi so sánh với các mẫu khác có cùng cấu trúc nhưng được bao phủ tốt hơn bởi hợp chất FOTS. Ở khía cạnh này, bề mặt phẳng (mẫu nguyên bản) lại cho thấy hiệu năng cao hơn so với các mẫu ở nhóm dính ướt. Nguyên nhân được giải thích là diện tích tiếp xúc lớn của bề mặt các mẫu này với nước, mà nguyên nhân sâu xa là sự thiếu hụt lớp hợp chất hóa học kỵ nước dẫn đến việc nước có thể tự do thâm nhập và xuyên sâu vào bên trong cấu trúc nano trước khi hóa rắn, trở thành những “móc khóa” dính chặt vào bề mặt. Ở chiều ngược lại, mẫu không dính ướt đảm bảo cho nước luôn ở trên bề mặt các cấu trúc nano, liên kết tĩnh điện giữa các phân tử ở bề mặt lỏng lẻo và khối băng dễ dàng bị di dời khỏi bề mặt.



Hình 6. Độ truyền qua của mẫu chế tạo trong sự so sánh với mẫu thủy tinh nguyên bản.

Ngoài ra, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã khảo sát hiệu năng quang học của bề mặt cấu trúc nano. Đây là một đặc tính mới chưa được kiểm chứng trên các nghiên cứu về chống băng tuyết trước đó của chúng tôi, nhằm định hướng cho các ứng dụng trong suốt làm việc trong môi trường lạnh giá. Hình 6 mô tả độ truyền qua của mẫu chế tạo với đối sánh là mẫu thủy tinh nguyên bản (phẳng) trong vùng ánh sáng khả kiến. Kết quả cho thấy sự vượt trội của mẫu không dính ướt so với bề mặt ban đầu. Điều này có được do các cấu trúc đều đặn mô phỏng mắt bướm đêm có dạng hình nón cụt trên bề mặt [28, 29]. Các cấu trúc đều đặn như vậy sẽ hoạt động như một lớp vật liệu

có chiết suất tăng dần, khiến cho ánh sáng như bị “bẻ cong” khi đi qua lớp cấu trúc và không bị phản xạ đột ngột trên mặt phân cách, vì thế sẽ giảm đi sự phản xạ, tăng tính truyền qua của tia sáng. Độ truyền qua trên mẫu cấu trúc nano luôn cao hơn từ 0,5 đến 0,8% trong khoảng ánh sáng khả kiến. Giá trị đo được tại bước sóng 550 nm là 93,3% đối với mẫu cấu trúc nano và 92,6% đối với mẫu nguyên bản. Sự cải tiến này có ý nghĩa quan trọng trong việc nâng cao hiệu năng quang học của các bề mặt trong suốt nói riêng và các bề mặt đa ứng dụng ở trong nghiên cứu này nói chung.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã trình bày một phương pháp hiệu quả và nhanh chóng để chế tạo bề mặt trong suốt có khả năng chống băng tuyết trên thủy tinh dựa trên sự kết hợp giữa cấu trúc nano với hợp chất hóa học kỵ nước. Khả năng chống đóng băng của bề mặt được khảo sát với hai tiêu chí. Đây là một nghiên cứu mới có tính ứng dụng, đồng thời đưa ra cái nhìn tổng quan về cơ chế của hiện tượng băng tuyết. Ngoài ra, sự phụ thuộc của hiệu năng quang học và khả năng chống băng tuyết vào cấu trúc tinh tế của bề mặt sẽ được khảo sát một cách định lượng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2019.333. Tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. Marwitz, M. Poiitovich, B. Bernstein, et al. (1997), “Meteorological conditions associated with the ATR72 aircraft accident near Roselawn, Indiana, on 31 October 1994”, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, **78**, pp.41-52, DOI: 10.1175/1520-0477(1997)078<0041:MCAWTA>2.0.CO;2.
- [2] P. Tran, M.T. Brahimi, I. Paraschivoiu, et al. (1995), “Ice accretion on aircraft wings with thermodynamic effects”, *Journal of Aircraft*, **32(2)**, pp.444-446, DOI: 10.2514/3.46737.
- [3] Y. Cao, W. Tan, Z. Wu (2018), “Aircraft icing: An ongoing threat to aviation safety”, *Aerosp. Sci. Technol.*, **75**, pp.353-385, DOI: 10.1016/j.ast.2017.12.028.
- [4] D. Olejniczak, M. Nowacki (2018), “Evaluation of the influence of icing on wings on aircraft flight parameters”, *Transp. Res. Procedia*, **35**, pp.100-109, DOI: 10.1016/j.trpro.2018.12.017.
- [5] J.L. Laforte, M.A. Allaire, J. Laflamme (1998), “State-of-the-art on power line de-icing”, *Atmos. Res.*, **46(1-2)**, pp.143-158, DOI: 10.1016/S0169-8095(97)00057-4.
- [6] M. Farzaneh (2000), “Ice accretions on high-voltage conductors and insulators and related phenomena”, *Philos. Trans. Math. Phys. Eng. Sci.*, **358(1776)**, pp.2971-3005, DOI: 10.1098/rsta.2000.0692.
- [7] M. Landy, A. Freiburger (1968), “An approach to the shipboard icing problem”, *Naval Engineers Journal*, **80(1)**, pp.63-72, DOI: 10.1111/j.1559-3584.1968.tb05430.x.
- [8] L. Makkonen, T. Laakso, K.J. Finstad, et al. (2001), “Modelling and prevention of ice accretion on wind turbines”, *Wind Engineering*, **25(1)**, pp.3-21, DOI: 10.1260/0309524011495.
- [9] L. Cao, Andrew K. Jones, V.K. Sikka, et al. (2009), “Anti-icing superhydrophobic coatings”, *Langmuir*, **25(21)**, pp.12444-12448, DOI: 10.1021/la902882b.
- [10] P.P. Tourkine, M.L. Merrer, D. Quéré (2009), “Delayed freezing on water repellent materials”, *Langmuir*, **25(13)**, pp.7214-7216, DOI: 10.1021/la900929u.

- [11] T.S. Wong, S.H. Kang, S.K.Y. Tang, et al. (2011), “Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity”, *Nature*, **477**, pp.443-447.
- [12] Y. Liu, H. Hu (2018), “An experimental investigation on the unsteady heat transfer process over an ice accreting airfoil surface”, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **122**, pp.707-718, DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.02.023.
- [13] X. Bu, G. Lin, X. Shen, et al. (2020), “Numerical simulation of aircraft thermal antiicing system based on a tight-coupling method”, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **148**, pp.119061-119062, DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.119061.
- [14] L. Li, Y. Liu, Z. Zhang, et al. (2019), “Effects of thermal conductivity of airframe substrate on the dynamic ice accretion process pertinent to UAS inflight icing phenomena”, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **131**, pp.1184-1195, DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.11.132.
- [15] M.A. Sarshar, C. Swartz, S. Hunter, et al. (2013), “Effects of contact angle hysteresis on ice adhesion and growth on superhydrophobic surfaces under dynamic flow conditions”, *Colloid and Polymer Science*, **291**, pp.427-435.
- [16] Q. Hao, Y. Pang, Y. Zhao, et al. (2014), “Mechanism of delayed frost growth on superhydrophobic surfaces with jumping condensates: More than interdrop freezing”, *Langmuir*, **30(51)**, pp.15416-15422, DOI: 10.1021/la504166x.
- [17] N. Wang, D. Xiong, S. Pan, et al. (2017), “Robust superhydrophobic coating and the anti-icing properties of its lubricants-infused-composite surface under condensing condition”, *New J. Chem.*, **41(4)**, pp.1846-1853.
- [18] Y. Zhang, X. Yu, H. Wu, et al. (2012), “Facile fabrication of superhydrophobic nanostructures on aluminum foils with controlled-condensation and delayed icing effects”, *Applied Surface Science*, **258(20)**, pp.8253-8257, DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.05.032.
- [19] S. Farhadi, M. Farzaneh, S.A. Kulinich, et al. (2011), “Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces”, *Applied Surface Science*, **257(14)**, pp.6264-6269, DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.02.057.
- [20] S.A. Kulinich, M. Farzaneh (2011), “On ice-releasing properties of rough hydrophobic coatings”, *Cold Regions Science and Technology*, **65(1)**, pp.60-64, DOI: 10.1016/j.coldregions.2010.01.001.
- [21] T.B. Nguyen, S. Park, H. Lim (2018), “Effects of morphology parameters on anti-icing performance in superhydrophobic surfaces”, *Applied Surface Science*, **435**, pp.585-591, DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.11.137.
- [22] T.B. Nguyen, S. Park, Y. Jung, et al. (2019), “Effects of hydrophobicity and lubricant characteristics on anti-icing performance of slippery lubricant-infused porous surfaces”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **69**, pp.99-105, DOI: 10.1016/j.jiec.2018.09.003.
- [23] B.D. Nguyen, B.X. Cao, T.C. Do, et al. (2019), “Interfacial parameters in correlation with anti-icing performance”, *The Journal of Adhesion*, **97(9)**, pp.860-872, DOI: 10.1080/00218464.2019.1709172.
- [24] G. Zhang, J. Hu, Y. Tu, et al. (2015), “Preparation of superhydrophobic films based on the diblock copolymer P(TFEMA-r-Sty)-b-PCMA”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17(29)**, pp.19457-19464, DOI: 10.1039/C5CP02751A.
- [25] S. Ji, Prisa A. Ramadhanti, T.B. Nguyen, et al. (2013a), “Simple fabrication approach for superhydrophobic and superoleophobic Al surface”, *Microelectron Eng.*, **111**, pp.404-408, DOI: 10.1016/j.mee.2013.04.010.
- [26] Q. Li, Z. Guo (2018), “Fundamentals of icing and common strategies for designing biomimetic anti-icing surfaces”, *Journal of Materials Chemistry A*, **6(28)**, pp.13549-13581, DOI: 10.1039/C8TA03259A.
- [27] W. Xing, Z. Li, H. Yang, et al. (2019), “Anti-icing aluminum alloy surface with multi-level micro-nano textures constructed by picosecond laser”, *Mater. Des.*, **183**, pp.108156-108165, DOI: 10.1016/j.matdes.2019.108156.
- [28] S. Ji, K. Song, T.B. Nguyen, et al. (2013b), “Optimal moth eye nanostructure array on transparent glass towards broadband antireflection”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5(21)**, pp.10731-10737, DOI: 10.1021/am402881x.
- [29] G. Han, T.B. Nguyen, S. Park, et al. (2020), “Moth-eye mimicking solid slippery glass surface with icephobicity, transparency, and self-healing”, *ACS Nano*, **14(8)**, pp.10198-10209, DOI: 10.1021/acsnano.0c03463.