



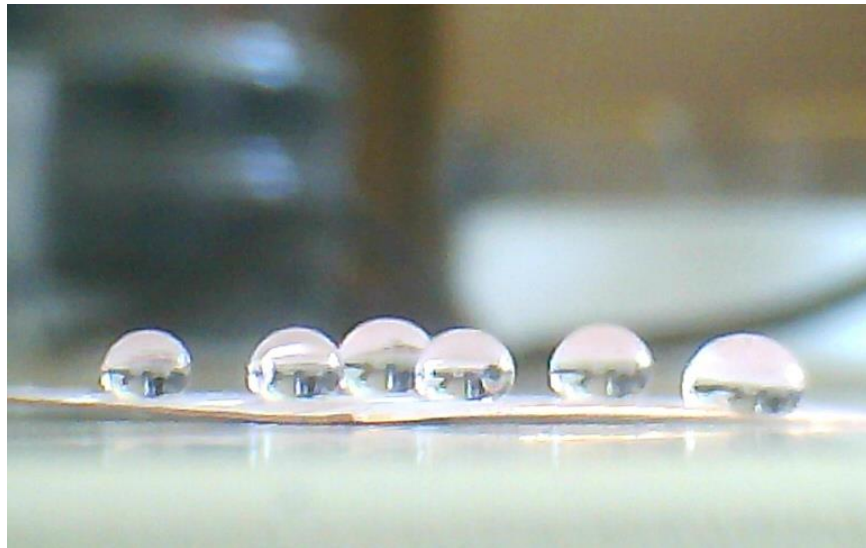
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ
ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ**

Ηλεκτροχημική σύνθεση βιομιμητικών, μικρο/νανο δομημένων υπερ-υδρόφοβων υμενίων



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑΣ ΧΡΙΣΤΙΝΑΣ ΤΟΠΚΑ

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΑΝΤΩΝΗΣ ΚΑΡΑΝΤΩΝΗΣ,
ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ**

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2017

Αφιερωμένη στην μητέρα μου και την αδερφή μου,

Δήμητρα και Μαρία.

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Ηλεκτροχημική εναπόθεση βιομηχανικών μικρο/νανο δομημένων, υπερ-υδρόφοβων υμενίων» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Επικ. Καθηγητή Α. Καραντώνη για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την εκπόνηση της εργασίας. Επιπλέον τον ευχαριστώ θερμά για την καθοδήγηση, την επιστημονική υποστήριξη, και την αδιάλειπτη στήριξή του καθ' όλη την διάρκεια υλοποίησης της μελέτης αυτής, που με βοήθησε στο να ξεπεράσω κάθε πειραματική και μη δυσκολία που αντιμετώπισα.

Ακολούθως ευχαριστώ θερμά την Καθηγήτρια Ε. Παυλάτου για τις πολύτιμες συμβουλές της, καθώς και τα μέλη του εργαστηρίου της, Υποψ. Διδάκτορα Ελένη Ροσολύμου και Υποψ. Διδάκτορα Νικολέττα Χρονοπούλου, για την προθυμία τους να με βοηθήσουν σε ότι χρειάστηκα για την εκπόνηση της διπλωματικής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή Α. Παπαθανασίου και την Καθηγήτρια Μ. Κροκίδα για την τεχνική υποστήριξη και διάθεση του εργαστηριακού εξοπλισμού τους για την διεξαγωγή πειραμάτων, καθώς και τους Υποψ. Διδάκτορες Παναγιώτη Καρακίζη και την Βασιλική Οικονομοπούλου, για την επιστημονική υποστήριξή τους στα πειράματά μου.

Κλείνοντας, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες στον Υποψ. Διδάκτορα Ιωάννη Αντωνόπουλο, τον Υποψ. Διδάκτορα Φαίδων Γιαννόπουλο, τους φοιτητές Δημήτρη Ζουράρη, Γιώργο Στέφα και όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την αμέριστη βοήθεια τους, τα εποικοδομητικά σχόλια και τις συμβουλές τους, καθώς και για την διαρκή εμπύχωση τους και το υπέροχο, θερμό και φιλικό κλίμα του εργαστηρίου.

Τέλος ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου την μητέρα μου, Δήμητρα, για την ασταμάτητη υποστήριξη και παρότρυνσή της, την αδερφή μου, Μαρία, για την συνεχή εμπύχωση και το θάρρος που μου έδωσε, την αγαπημένη μου φίλη Μαρία-Λουκία Νάστου-Φίλκαρη για τα φοιτητικά χρόνια που μοιραστήκαμε και την συνεχή στήριξή της, όπως και την οικογένειά της για την συμπαράσταση, καθώς και όλους τους συγγενείς, φίλους και γνωστούς που μου στάθηκαν σε κάθε βήμα που έκανα στην προσπάθεια αυτή.

Κωνσταντίνα Χριστίνα Τόπκα

Αθήνα, 2017

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετάται η σύνθεση υπερ-υδρόφοβων υμενίων πάνω σε βιομιμητικά, αγωγίμα υποστρώματα χρυσού, με σκοπό την εκμετάλλευση της δυνατότητας απώθησης νερού που έχουν διάφορες φυσικές υδρόφοβες επιφανειακές δομές, όπως αυτές των φύλλων φυτών, χάρις στην δομή που παρουσιάζουν στην κλίμακα των μm ή και nm. Συγκεκριμένα μελετάται η υδρόφοβη συμπεριφορά επικαλύψεων δύο μυριστικών αλάτων, και η βελτίωση της συμπεριφοράς αυτής, όταν η εναπόθεσή των συγκεκριμένων αλάτων γίνεται πάνω σε βιομιμητικά υποστρώματα, σε αντίθεση με τις κοινές επιφάνειες μετάλλων.

Η σύνθεση των εν λόγω υπερ-υδρόφοβων υμενίων μυριστικών αλάτων γίνεται με καθοδική ηλεκτροχημική εναπόθεση, η οποία υλοποιείται σε διάταξη δύο ηλεκτροδίων με χρήση πηγής συνεχόμενου ρεύματος. Τα δυναμικά που εφαρμόζονται είναι της τάξης των 30V, ενώ ως ηλεκτρολυτικά διαλύματα χρησιμοποιούνται δύο αιθανολικά διαλύματα: Το πρώτο είναι ένα αιθανολικό διάλυμα μυριστικού οξέος και χλωριούχου λανθανίου, ενώ το δεύτερο αποτελείται από αιθανολικό διάλυμα μυριστικού οξέος και χλωριούχου μαγγανίου.

Στο πρώτο μέρος της εργασίας εξετάζεται η ικανότητα των συγκεκριμένων αιθανολικών διαλυμάτων να δημιουργούν υδρόφοβες δομές πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα. Μέσω καθοδικής ηλεκτροχημικής εναπόθεσης αναπτύσσονται επιτυχώς υδρόφοβα υμένα μυριστικού λανθανίου και μυριστικού μαγγανίου πάνω σε μεταλλικά δοκίμια χαλκού, με ικανοποιητικά αποτελέσματα. Στην συνέχεια μελετάται η επίδραση της επεξεργασίας του υποστρώματος στην ποιότητα των εναποθέσεων και στην γωνία επαφής. Επιπλέον, εξετάζονται με μία σειρά πειραμάτων οι βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης, όπως ο χρόνος και το επιβαλλόμενο δυναμικό, καθώς και η επιρροή των παραγόντων αυτών στην γωνία επαφής και τη συνάφεια. Από την παραπάνω μελέτη των εναποθέσεων πάνω σε χαλκό, προκύπτει ότι ο σχηματισμός υμενίων με υδρόφοβες ιδιότητες αρχίζει ήδη από τα πρώτα λεπτά της ηλεκτρόλυσης, ενώ όσο αυξάνει ο χρόνος, η επιφάνεια του υποστρώματος καλύπτεται πληρέστερα και η εναπόθεση διατηρεί τις υδρόφοβες ιδιότητές της. Επίδραση στο ρυθμό σχηματισμού και την ποιότητα της εναπόθεσης, πέραν από το χρόνο ηλεκτρόλυσης, έχει και το εφαρμοζόμενο δυναμικό.

Από τα πειράματα που αναφέρθηκαν προκύπτει επιπλέον ότι ο συνδυασμός συγκεκριμένων τιμών χρόνου εναπόθεσης και δυναμικού παίζει σημαντικό ρόλο στην συνάφεια των εναποθέσεων μαγγανίου, οδηγώντας σε ελεγχόμενες και ρυθμιζόμενες ιδιότητες. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι η συνάφεια μεταξύ υποστρώματος και νερού μπορεί αυξηθεί και να ελεγχθεί με αύξηση του δυναμικού και του χρόνου εναπόθεσης σε

υποστρώματα χαλκού, ενώ είναι επιπλέον δυνατό να εξαλειφθεί τελείως, όταν το υπόστρωμα έχει βιομιμητική δόμηση.

Έπειτα από την διαπίστωση της επίδρασης της κατεργασίας του υποστρώματος στην ποιότητα των υδρόφοβων εναποθέσεων, όπως αυτή προέκυψε από τα προηγούμενα πειράματα, διερευνήθηκε η επίδραση της επιφανειακής τραχύτητας με εν γένει υδρόφοβη συμπεριφορά. Στο δεύτερο μέρος της εργασίας εξετάζονται βάσει αυτού οι δομές διαφόρων υδρόφοβων βιολογικών δειγμάτων στο οπτικό μικροσκόπιο, και μελετάται η επιφανειακή τους δομή ως προς την ομοιομορφία της και την καταλληλότητά της ως υποστρώματα για ανάπτυξη υδρόφοβων υμενίων. Πιο συγκεκριμένα εξετάζονται βιολογικά δείγματα, όπως φύλλα και πέταλα φυτών, και επιλέγονται, βάσει της μεγαλύτερης γωνίας επαφής, τα καταλληλότερα από αυτά: η *Aloe b.*, *Cercis s.* και *Echeveria r.*.

Η αναπαραγωγή της επιφανειακής μικροδομής των επιλεγμένων βιολογικών δειγμάτων γίνεται με αποτύπωσή της αρνητικής επιφανειακής δόμησής τους σε μία γέλη ακετόνης-οξικής κυτταρίνης. Με μηχανικό διαχωρισμό της μεμβράνης κυτταρίνης από το αρχικό βιολογικό δείγμα λαμβάνεται το «καλούπι» της επιφανειακής δομής του αρχικού βιολογικού δείγματος. Η θετική μικροδομή λαμβάνεται έπειτα από επιχρυσώση της μεμβράνης κυτταρίνης, μέχρι δημιουργίας στρώματος χρυσού πάχους 70-100nm. Το στρώμα χρυσού διαχωρίζεται προσεκτικά από την κυτταρίνη, αποτελώντας ένα αυτοτελές βιομιμητικό αντίγραφο της αρχικής επιφάνειας. Με χρήση οπτικού μικροσκοπίου διαπιστώνεται ότι η επιφανειακή δομή των αρχικών βιολογικών δειγμάτων έχει αποτυπωθεί επιτυχώς τόσο στην μεμβράνη κυτταρίνης, όσο και το επακόλουθο βιομιμητικό στρώμα χρυσού.

Στο τρίτο μέρος της εργασίας, τα έτοιμα και διαχωρισμένα στρώματα χρυσού υφίστανται ηλεκτροχημική εναπόθεση λεπτών υμενίων μυριστικού λανθανίου και μαγγανίου. Μελετάται συγκεκριμένα η κάθε εναπόθεση ξεχωριστά, και εξετάζεται η επίδραση των διαφορετικών βιομιμητικών υποστρωμάτων χρυσού στην γωνία επαφής και την συνάφεια κάθε επικάλυψης.

Τα τελικά δείγματα υπερ-υδρόφοβων βιομιμητικών υμενίων εξετάζονται ως προς την δομή, τις ιδιότητές, και τη σύστασή τους σε οπτικό μικροσκόπιο και μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM). Διαπιστώνεται ότι παρουσιάζουν ιεραρχική επιφανειακή δόμηση, με εμφανείς μικρο/νανο δομές. Επιπλέον τεκμηριώνεται η υπερ-υδρόφοβη συμπεριφορά των υμενίων με μετρήσεις γωνίας επαφής, όπως και η βελτίωση της συμπεριφοράς αυτής σε σχέση με τα μη βιομιμητικά δείγματα εναποθέσεων σε χαλκό.

Στην συνέχεια μελετάται η συμπεριφορά των δειγμάτων στην διάβρωση σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου 3.5% με χρήση φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Επιπλέον εξετάζεται η ανθεκτικότητα των υμενίων σε ακραία όξινα και βασικά περιβάλλοντα για 48 ώρες, καθώς και η μεταβολή της γωνίας επαφής έπειτα από έκθεση δοκιμίων στον

ατμοσφαιρικό αέρα για ένα χρονικό διάστημα 6 μηνών. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι παρουσία ιεραρχικών μικρο/νανο δομών πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου βοηθά την αντίσταση του υποστρώματος στην διάβρωση, μειώνοντας τη διαβροχή του. Ο τελικός στόχος της παρούσας μελέτης επιβεβαιώνεται, με εμφανή βελτίωση της γωνίας επαφής των επικαλύψεων, όταν αυτές γίνονται πάνω σε βιομιμητικά υποστρώματα.

Λέξεις κλειδιά: Υδρόφοβες επικαλύψεις | Υπερ-υδρόφοβες επικαλύψεις | Συνάφεια | Βιομιμητικός χρυσός | Μυριστικά διαλύματα | Ηλεκτροχημική εναπόθεση | Γωνία επαφής | Ελεγχόμενη συνάφεια | Βιομιμητικές επιφάνειες | Φαινόμενο του Λωτού

Abstract

The present study investigates the synthesis of ultra-hydrophobic film depositions on biomimetic gold substrates, making use of the water-repelling behavior of various natural hydrophobic surfaces, such as plant leaves, that exhibit hydrophobic properties thanks to their micro-nano surface structures. More specifically, the hydrophobic behavior of two myristate salt coatings is studied, and the improvement of this behavior to super-hydrophobic is investigated by performing deposition on biomimetic surfaces.

The synthesis of said super-hydrophobic myristate films is carried out by cathodic electrochemical deposition in a two-electrode cell, using a DC source. The applied potential is of the order of 30 V, while two ethanolic solutions are used as electrolyte solutions, consisting on an ethanolic solution of myristic acid and lanthanum chloride, and an ethanolic solution of myristic acid and manganese chloride.

The first part of the thesis examines the ability of the ethanolic solutions to create hydrophobic structures on metallic substrates. By using electrochemical deposition, hydrophobic lanthanum myristate and hydrophobic manganese myristate films are successfully developed on copper plates. Subsequently, the substrate's pretreatment and its effect on deposition quality and contact angle is studied. In addition, the optimal deposition conditions, such as time and applied potential, as well as the influence of these factors on the contact angle and adhesion, are examined in a series of experiments. From the above study of myristate salt depositions on copper, it appears that the formation of films with hydrophobic properties begins as early as the first minutes of electrolysis, and as the time increases, the surface of the substrate gets covered better, while the deposition retains its hydrophobic properties. Apart from the electrolysis time, the applied potential also has a strong impact on the formation rate and the deposition's quality.

From the aforementioned experiments, it is furthermore revealed that the combination of specific deposition times and potential values plays an important role in the adhesion of manganese myristate coatings, leading to controlled and tunable properties. In particular, it has been observed that the adhesion between water and coatings on copper substrates can be increased, and controlled by increasing the applied potential and deposition time. It is also possible to completely eliminate adhesion when the substrate possesses a biomimetic structure.

After assessing the effect of substrate treatment on the quality of hydrophobic depositions in the previous experiments, the effect of surface roughness with an already hydrophobic behavior is investigated. In the second part of the thesis, the surface of various hydrophobic biological specimens is observed under an optical microscope, and their surface structure is

examined for its uniformity and suitability, in order to be used as substrate for the development of hydrophobic coatings. In particular, biological samples such as leaves and plant petals are selected, and the most appropriate ones are selected, namely *Aloe b.*, *Cercis s.* and *Echeveria r.*, based on their high contact angle.

Reproduction of the surface microstructure of the selected biological samples is performed by imprinting their negative surface structure on a homogenous acetone-cellulose acetate solution. By mechanical separation of the cellulose membrane from the original biological sample, a scaffold of the surface structure of the original biological sample is obtained. The “positive” microstructure is obtained after gold sputtering the cellulose membrane, until a layer of gold with a thickness of 70-100nm is created. The gold layer is carefully separated from the cellulose, forming a stand-alone biomimetic copy of the original surface. Using an optical microscope, it is confirmed that the surface structures of the original biological samples has been successfully imprinted on both the cellulose membrane and the subsequent biomimetic gold film.

In the third part of the present thesis, the produced stand-alone Au-films are subjected to electrochemical deposition of lanthanum myristate and manganese myristate coatings. Specifically, each deposition is studied separately, and the effect of the different biomimetic gold substrates on the contact angle and the adhesion of each coating are investigated.

The surface structure, morphology and composition of the final super-hydrophobic depositions on biomimetic Au-films are examined with optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy. A hierarchical surface structure with apparent micro/nano structures is confirmed for all myristate coatings. Additionally, the super-hydrophobic behavior of the coatings is assessed with contact angle measurements, and the improvement of the lanthanum myristate deposition’s behavior from hydrophobic to super-hydrophobic, thanks to the biomimetic substrate, is confirmed.

Finally, the corrosion behavior of the two coatings in a 3.5% sodium chloride solution is studied using electrochemical impedance spectroscopy. In addition, samples are exposed to ambient air for a period of 6 months and the change in their contact angle after exposure is examined. The above show that the presence of hierarchical micro/nano structures on the surface aids the substrate's resistance to corrosion, by reducing wettability. In conclusion, the objective of the present study is achieved, with a significant improvement in the coatings’ contact angles, whenever deposition is performed on biomimetic substrates.

Keywords: Hydrophobic coatings | Super-hydrophobic coatings | Adhesion | Biomimetic gold | Myristic solutions | Electrochemical deposition | Contact angle | Controlled adhesion | Biomimetic surfaces | Lotus effect

Περιεχόμενα

Πρόλογος	i
Περίληψη.....	iii
Abstract	vii
Περιεχόμενα	ix
Κατάλογος διαγραμμάτων	xiii
Κατάλογος σχημάτων.....	xiv
Κατάλογος πινάκων	xxii
Εισαγωγή	1
I. Θεωρητικό μέρος	6
Κεφάλαιο 1 : Υδροφοβικότητα	7
1.1 Υδροφόβα υλικά	7
1.2 Γωνία Επαφής	8
1.2.1 Μοντέλο Young	10
1.2.2 Μοντέλο Wenzel	11
1.2.3 Μοντέλο Cassie-Baxter.....	12
1.3 Γωνία υστέρησης και κύλισης.....	14
1.3.1 Γωνία υστέρησης.....	14
1.3.2 Γωνία κύλισης.....	16
1.4 Μέθοδοι μέτρησης γωνίας επαφής.....	17
Κεφάλαιο 2 : Βιομίμηση	18
2.1 Χαρακτηριστικές βιολογικές δομές	21
2.1.1 Λωτός (Nelumbo nucifera)	21
2.1.2 Τριαντάφυλλα	23
2.1.3 Σαλβινία (Salvinia b., Salvinia m.)	24
2.1.4 Ερπετά	25
2.1.5 Έντομα	26
2.1.6 Άλλα βιολογικά δείγματα.....	28
Κεφάλαιο 3 : Προεπεξεργασία υποστρώματος	30

3.1	Επίδραση της τραχύτητας.....	30
3.1.1	Ιδανικές, λείες επιφάνειες	30
3.1.2	Επιφάνειες με τραχύτητα, και η επιρροή τους στην γωνία επαφής	31
3.1.3	Προφίλ τραχύτητας	32
3.2	Ηλεκτροχημική λείανση	34
Κεφάλαιο 4 : Ηλεκτροχημική εναπόθεση		36
4.1	Διεργασίες ηλεκτροχημικής οξείδωσης.....	38
4.2	Διεργασίες ηλεκτροχημικής αναγωγής	40
4.3	Μηχανισμός εναπόθεσης μυριστικών αλάτων	40
4.3.1	Μυριστικά άλατα του λανθανίου	40
4.3.2	Μυριστικά άλατα του μαγγανίου	41
Κεφάλαιο 5 : Σύνοψη		42
II. Πειραματικό μέρος.....		45
Εισαγωγή		46
Κεφάλαιο 6 : Παραγωγή υδρόφοβων επικαλύψεων		46
6.1	Προετοιμασία υποστρώματος εναπόθεσης	46
6.1.1	Μηχανική λείανση.....	47
6.1.2	Ηλεκτροχημική λείανση	47
6.2	Καθοδική εναπόθεση υδρόφοβων επικαλύψεων.....	48
6.2.1	Προετοιμασία ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων.....	48
6.2.2	Ηλεκτροχημική εναπόθεση μυριστικών διαλυμάτων.....	49
6.3	Μελέτη βέλτιστων συνθηκών εναπόθεσης: Επίδραση χρόνου και δυναμικού στην γωνία επαφής και τη συνάφεια	50
Κεφάλαιο 7 : Παραγωγή βιομημητικών επιφανειών		52
7.1	Επιλογή φυτών.....	53
7.2	Παραγωγή διαλύματος αποτύπωσης.....	54
7.3	Παραγωγή αρνητικών μεμβρανών κυτταρίνης	55
7.4	Παραγωγή βιομημητικών υποστρωμάτων χρυσού.....	58
Κεφάλαιο 8 : Παραγωγή εναποθέσεων πάνω σε βιομημητικά υποστρώματα χρυσού.....		63
8.1	Έλεγχος δοκιμαστικού δοκιμίου νικελίου	63
8.2	Καθοδική εναπόθεση μυριστικών διαλυμάτων	65

Κεφάλαιο 9 : Μελέτη υδρόφοβης συμπεριφοράς	68
9.1 Μέτρηση γωνίας επαφής.....	68
9.2 Μέτρηση συνάφειας (γωνίας κύλισης)	70
9.3 Σταθερότητα εναποθέσεων	71
9.3.1 Έκθεση σε αέρα	71
9.3.2 Έκθεση σε θερμοκρασία.....	71
9.4 Μελέτη διάβρωσης.....	72
9.5 Λοιποί χαρακτηρισμοί.....	73
Κεφάλαιο 10 : Εναλλακτικά πειράματα	74
10.1 Αντικατάσταση γέλης αποτύπωσης.....	74
10.2 Αντικατάσταση επιχρύσωσης	76
III. Αποτελέσματα.....	78
Κεφάλαιο 11 : Υδρόφοβες εναποθέσεις	79
11.1 Αποτελέσματα επεξεργασίας υποστρώματος.....	79
11.1.1 Αποτελέσματα εναποθέσεων από διάλυμα μυριστικού οξέος/χλωριούχου μαγγανίου σε υποστρώματα χαλκού	80
11.1.2 Αποτελέσματα εναποθέσεων από διάλυμα μυριστικού οξέος/χλωριούχου λανθανίου σε υποστρώματα χαλκού	82
11.2 Μελέτη βέλτιστων συνθηκών εναπόθεσης: Αποτελέσματα επίδρασης χρόνου και δυναμικού στην γωνία επαφής και την συνάφεια (γωνία κύλισης).	85
11.2.1 Βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης για το ηλεκτρολυτικό διάλυμα μυριστικού οξέος/χλωριούχου μαγγανίου.	85
11.2.2 Βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης για το ηλεκτρολυτικό διάλυμα μυριστικού οξέος/χλωριούχου λανθανίου.	87
Κεφάλαιο 12 : Βιομιμητικές επιφάνειες	90
12.1 Επιλογή βιολογικών δειγμάτων (φυτών).....	90
12.2 Αποτελέσματα πειραμάτων γέλης αποτύπωσης.....	92
12.2.1 Δημιουργία μεμβρανών αποτύπωσης από οξική κυτταρίνη.	92
12.2.2 Δημιουργία βιομιμητικών φιλμ χρυσού.....	95
Κεφάλαιο 13 : Αποτελέσματα εναποθέσεων μυριστικών αλάτων πάνω σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού.....	98
13.1 Δοκιμαστικά πειράματα επινικέλωσης: Αποτελέσματα	98

13.2	Εναποθέσεις μυριστικών αλάτων πάνω σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού:	
	Αποτελέσματα.....	99
13.2.1	Εναποθέσεις από διάλυμα μυριστικού οξέος/χλωριούχου μαγγανίου.	100
13.2.2	Εναποθέσεις από διάλυμα μυριστικού οξέος/χλωριούχου λανθανίου.	101
13.2.3	Αποτελέσματα μετρήσεων γωνίας επαφής για τις εναποθέσεις στα βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού.....	103
13.2.4	Υπολογισμός συντελεστή f_1 : Ποσοστό επαφής στερεού-υγρού.....	105
13.2.5	Αποτελέσματα σταθερότητας εναποθέσεων.....	107
13.2.6	Αποτελέσματα θερμικής επεξεργασίας.	108
13.2.7	Οπτικά αποτελέσματα μελέτης συμπεριφοράς κατά της διάβρωσης.....	109
13.2.8	Αποτελέσματα μελέτης συμπεριφοράς κατά της διάβρωσης: Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης.....	111
Κεφάλαιο 14 : Αποτελέσματα χαρακτηρισμού με μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) και EDX		114
14.1	Εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου.....	114
14.1.1	Εναποθέσεις σε υποστρώματα χαλκού.....	114
14.1.2	Εναποθέσεις σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού.....	118
14.2	Εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου.....	120
14.2.1	Εναποθέσεις σε υποστρώματα χαλκού.....	120
14.2.2	Εναποθέσεις σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού.....	124
14.3	Ελεγχόμενες ιδιότητες εναποθέσεων μαγγανίου.	127
Κεφάλαιο 15 : Αποτελέσματα εναλλακτικών πειραμάτων.....		130
15.1	Αντικατάσταση γέλης αποτύπωσης και επιχρύσωσης.....	130
IV. Συμπεράσματα.....		135
Κεφάλαιο 16 : Συμπεράσματα.....		136
16.1	Συνοπτικά αποτελέσματα και συμπεράσματα.....	136
16.2	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	139
V. Βιβλιογραφία.....		140

Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Επίδραση χρόνου εναπόθεσης στην γωνία επαφής μυριστικών αλάτων του μαγγανίου σε υποστρώματα χαλκού. Ένθετες φωτογραφίες από σταγόνες νερού πάνω στα αντίστοιχα δείγματα.	86
Διάγραμμα 2: Επίδραση χρόνου εναπόθεσης στην γωνία επαφής, για εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου σε υποστρώματα χαλκού. Ένθετες φωτογραφίες από σταγόνες νερού πάνω στα αντίστοιχα δείγματα.	88
Διάγραμμα 3: Απεικόνιση Nyquist ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο Cu με εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου και του μαγγανίου, για εμβάπτιση 0-144 ωρών σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5%. Στο ένθετο διάγραμμα παρουσιάζεται μία μεγέθυνση για τις μεγάλες συχνότητες.	112
Διάγραμμα 4: Απεικόνιση Bode ηλεκτροχημικής εμπέδησης εναποθέσεων μυριστικών αλάτων του λανθανίου και του μαγγανίου, πάνω σε ηλεκτρόδιο χαλκού, για εμβάπτιση 0-144 ωρών σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5%.	113
Διάγραμμα 5: Διάγραμμα επίδρασης χρόνου και δυναμικού εναπόθεσης σε εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου, με ένθετες εικόνες SEM για δείγματα 5 λεπτών (20 V) και 21 λεπτών (30 V), πάνω σε υποστρώματα χαλκού.	115
Διάγραμμα 6: Διαγράμματα EDX για δείγματα εναπόθεσης μυριστικών αλάτων του λανθανίου πάνω σε υπόστρωμα χαλκού: Δείγμα 5 λεπτών, 20 V (αριστερά). Δείγμα 21 λεπτών, 30 V (δεξιά).	117
Διάγραμμα 7: Διάγραμμα EDX για δείγμα εναπόθεσης μυριστικών αλάτων του λανθανίου πάνω σε βιομιμητικό υπόστρωμα χρυσού από αλόη.	119
Διάγραμμα 8: Διάγραμμα επίδρασης χρόνου εναπόθεσης σε εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου, με ένθετες εικόνες SEM για δείγματα 5 λεπτών (15-20 V) και 25 λεπτών (30 V), πάνω σε υποστρώματα χαλκού.	121
Διάγραμμα 9: Διάγραμμα EDX για δείγμα εναπόθεσης μυριστικών αλάτων του μαγγανίου πάνω σε υπόστρωμα χαλκού. Δείγμα εναπόθεσης 21 λεπτών στα 30 V.	123
Διάγραμμα 10: Διάγραμμα EDX για επικάλυψη μυριστικών αλάτων του λανθανίου πάνω σε βιομιμητικό υπόστρωμα χρυσού από αλόη. Εναπόθεση για 2 λεπτά και 30 V.	126
Διάγραμμα 11: Διάγραμμα EDX βιομιμητικού υποστρώματος νικελίου.	132

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1.1: Σταγόνα υγρού πάνω σε μία στερεή επιφάνεια. Ορισμός διεπιφανειών και τριφασικής γραμμής (περιμέτρου) επαφής. (Yan 2011).....	8
Σχήμα 1.2: Γωνίες επαφής για διαφορετικές περιπτώσεις διαβροχής: (α) υψηλή διαβροχή; (β) μεσαία διαβροχή; (γ) χαμηλή διαβροχή. (Yuan 2013).....	8
Σχήμα 1.3: Επιφανειακή τάση σταγόνας πάνω σε στερεή επιφάνεια. (Yuan 2013).....	9
Σχήμα 1.4: Διεπιφανειακές τάσεις και γωνία επαφής μίας σταγόνας υγρού πάνω σε μία επιφάνεια στερεού. (Jorris Gillis 2006)	10
Σχήμα 1.5: Τροποποίηση διαβροχής μέσω μεταβολής της τραχύτητας. Λείες επιφάνειες (αριστερά) και επιφάνειες με αυξημένη τραχύτητα (δεξιά). Τα υδρόφιλα υποστρώματα γίνονται ακόμα πιο υδρόφιλα (πάνω), ενώ τα υδρόφοβα τείνουν προς υπερ-υδρόφοβη συμπεριφορά (κάτω). (de Gennes 2004)	11
Σχήμα 1.6: Μοντέλα διαβροχής: (α) ομοιογενής διαβροχή, μοντέλο Wenzel; (β) ετερογενής διαβροχή, μοντέλο Cassie-Baxter. (Yan 2011).....	12
Σχήμα 1.7: Σχηματική απεικόνιση των μοντέλων Young, Wenzel και Cassie-Baxter. (Vladsinger 2014)	13
Σχήμα 1.8: Σχηματική απεικόνιση της γωνία επαφής υστέρησης, με τις αντίστοιχες γωνίες κύλισης, προώθησης και υποχώρησης. (Yan 2011, Long 2009)	15
Σχήμα 1.9: Γωνίες επαφής προώθησης (α) και υποχώρησης (β), για μετρήσεις γωνίας επαφής υστέρησης με χρήση μικροπιπέτας. (Yuan 2013)	16
Σχήμα 1.10: Συγκράτηση σταγόνας για μεγάλη γωνία κύλισης (κλίση υποστρώματος: 90°). Παράδειγμα αυξημένης συνάφειας υδρόφοβων επιφανειών (rose petal effect). (Guo 2007).....	16
Σχήμα 1.11: Υδρόφοβη επικάλυψη γυαλιού με χαμηλή συνάφεια, που οδηγεί σε αυτό-καθαρισμό της επιφάνειας: (α) κύλιση υπό μικρή κλίση; (β) κύλιση υπό μεγαλύτερη κλίση. (Huang 2015)	17
Σχήμα 1.12: Μοντέλα μέτρησης γωνίας επαφής: (α) Μοντέλο έλλειψης; (β) μοντέλο κύκλου; (γ) μοντέλο εφαπτομένης; (δ) μοντέλο Laplace-Young. (Zhang 2008)	17
Σχήμα 2.13: Αναπαραγωγή επιφάνειας βιολογικού δείγματος με χρήση γέλης αποτύπωσης οξικής κυτταρίνης: (α) Αρχικό βιολογικό δείγμα; (β) Καλούπι κυτταρίνης; (c) Προϊόν νικελίου. (Wang 2008)	19
Σχήμα 2.14: Εικόνα SEM υπερ-υδρόφοβης επιφάνειας, με ιεραρχικές μικρο/νανο δομές, η οποία παράχθηκε με χρήση λιθογραφίας και τεχνικής RIE (reactive ion etching). (Cheng 2009).....	20
Σχήμα 2.15: Σύνθεση Ag/TiO ₂ πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου, με χρήση χημικής εναπόθεσης ατμών βελτιωμένης με πλάσμα (PECVD), σε δύο διαφορετικές μεγεθύνσεις. (Borras 2008)	20
Σχήμα 2.16: Επιφάνεια χάλυβα, κατασκευασμένη μέσω εγχάραξης, ώστε η επιφανειακή της δομή να μοιάζει με αυτή των φύλλων του λωτού: (α) επιφάνεια δείγματος χάλυβα που παράχθηκε; (β) επιφάνεια φύλλου λωτού. (Yin 2016)	21

Σχήμα 2.17: (α) Φωτογραφία λωτού σε λίμνη; (β) Φωτογραφία σταγόνας νερού πάνω σε φύλλο λωτού; (γ) Εικόνα SEM επιφάνειας φύλλου λωτού; (δ) Εικόνα SEM σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. Γωνία επαφής στην ένθετη εικόνα είναι 161°. (Guo 2007)	22
Σχήμα 2.18: Κόκκινο τριαντάφυλλο: (α) Φωτογραφία τριαντάφυλλου και εικόνα SEM της επιφάνειάς του; (β) Εικόνα SEM σε μεγαλύτερη μεγέθυνση; (γ) Γωνία επαφής (152°); (δ) Συγκράτηση σταγόνας ακόμα και για αναποδογυρισμένη επιφάνεια. (Feng 2008)	23
Σχήμα 2.19: Φύλλο σαλβινίας (<i>Salvinia molesta</i>): (α) Φωτογραφία επιφάνειας φύλλου με σταγόνα νερού επάνω σε αυτήν; (β) Εικόνα SEM των χαρακτηριστικών δομών της επιφάνειας. (Barthlott 2010)	24
Σχήμα 2.20: Μεγέθυνση των μικροδομών της σαλβινίας. Παρουσίαση νανοτραχύτητας στην επιφάνεια των μικροδομών. (Barthlott 2010)	25
Σχήμα 2.21: (α) Φωτογραφία από πέλμα γκέκο; (β) Εικόνα SEM του πέλματος. (Berengueres 2007)	25
Σχήμα 2.22: Εικόνες SEM από δέρμα φιδιών. (Shafiei 2008, Wang 2008)	26
Σχήμα 2.23: (α) Εικόνα εντόμου <i>Gerridae</i> ; (β) Εικόνα SEM της επιφάνειας του ποδιού του εντόμου <i>Gerridae</i> . (Feng 2006, Gao 2004)	27
Σχήμα 2.24: (α) Φωτογραφία πεταλούδας <i>Pontia daplidice</i> ; (β) Μεγέθυνση SEM της επιφάνειας των φτερών της πεταλούδας. (Sun 2009)	27
Σχήμα 2.25: (α) Φωτογραφία εντόμου <i>Notonecta glauca</i> ; (β) Εικόνα SEM της επιφάνειας των ποδιών του εντόμου. (Ditsche-Kuru 2011)	28
Σχήμα 2.26: (α) Φωτογραφία από τα μάτια κουνουπιού; (β) Εικόνα SEM επιφάνειας των ματιών; (γ) Εικόνα SEM σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. (Gao 2007)	28
Σχήμα 2.27: (α) Φωτογραφία φύλλου ρυζιού; (β) Εικόνα SEM της επιφάνειάς αυτού. (Guo 2007)	29
Σχήμα 3.28: Επιρροή της τραχύτητας: Περαιτέρω αύξηση μίας υδρόφοβης γωνίας επαφής, όταν η επιφάνεια του στερεού παρουσιάζει τραχύτητα. (Nosonovsky 2005)	32
Σχήμα 3.29: Διάφορα προφίλ τραχύτητας επιφανειών. (Nosonovsky 2005)	33
Σχήμα 3.30: (α) Εικόνα SEM επιφάνειας υδρόφοβου φύλλου του φυτού <i>Colocasia esculenta</i> ; (β) Διάταξη των εξογκωμάτων του φύλλου, με εξαγωνικού τύπου σχηματισμό. (Nosonovsky 2005) ..	34
Σχήμα 3.31: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας ηλεκτροχημικής λείανσης. Μεταβολή επιφανειακής τραχύτητας μετά την ηλεκτροχημική λείανση (Kopeliovich 2013, substech.com)	36
Σχήμα 4.32: Φωτογραφία σταγόνας νερού πάνω σε επιφάνεια πυριτίου, με ιεραρχικές μικρο/νανο δομές, που παράχθηκαν με XeF_2 deep reactive etching. (Kwon 2009)	37
Σχήμα 4.33: Διάφορες δομές υδρόφοβων εναποθέσεων: (α) Δομή λουλουδιών (Qiu 2011); (β) Δενδριτικές δομές (Qiu 2011); (γ) Δομή κουνουπιδιού (Gu 2011); (δ) Κωνική δομή (Hang 2010) ...	38
Σχήμα 4.34: Εικόνες SEM από χαρακτηριστικές δομές ηλεκτροχημικών εναποθέσεων χρυσού. (Wang 2008, Ye 2010)	39
Σχήμα 4.35: Δομές τύπου λουλουδιού σε εναποθέσεις λανθανίου. (Chen 2012)	41

Σχήμα 6.36: Σχεδιάγραμμα διάταξης ηλεκτροχημικής λείανσης. CE: ράβδος γραφίτη, RE: ηλεκτρόδιο Ag/AgCl (KCl, sat.), WE: δοκίμιο χαλκού.	47
Σχήμα 6.37: Σχεδιάγραμμα συστήματος εναπόθεσης μυριστικών αλάτων σε υποστρώματα χαλκού.	49
Σχήμα 6.38: Διάταξη ηλεκτροχημικής εναπόθεσης για εναπόθεση μυριστικού άλατος του μαγγανίου σε υπόστρωμα χαλκού.	50
Σχήμα 6.39: Φωτογραφίες φυτών που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία: (α) Εχεβέρια; (β) Κέρκις; (γ) Αλόη; (δ) Δαμασκηλιά; (ε) Πικροδάφνη (στ) Μανόλια.....	54
Σχήμα 7.40: Ρευστό διάλυμα αποτύπωσης οξικής κυτταρίνης/ακετόνης πάνω σε φύλλο αλόης. ..	56
Σχήμα 7.41: Φωτογραφία ημι-στερεοποιημένης μεμβράνης οξικής κυτταρίνης, πάνω σε νεαρό φύλλο λωτού. Μερικός διαχωρισμός από την επιφάνεια του βιολογικού δείγματος.	56
Σχήμα 7.42: Αρχικό φύλλο νεαρού λωτού (αριστερά) και πλήρως διαχωρισμένη μεμβράνη κυτταρίνης, που παράχθηκε αποτυπώνοντας την επιφανειακή δομή αυτού (δεξιά).	57
Σχήμα 7.43: Όργανο επιχρύσωσης: Agar Auto Sputter Coater.	58
Σχήμα 7.44: Όργανο επιχρύσωσης: Emitech SC7629 Sputter Coater.....	59
Σχήμα 7.45: Επιχρυσωμένες μεμβράνες κυτταρίνης.	59
Σχήμα 7.46: Σχηματική απεικόνιση στερέωσης βιομιμητικού χρυσού.	61
Σχήμα 7.47: Σχηματική απεικόνιση απομάκρυνσης του καλουπιού κυτταρίνης (αριστερά), προς εμφάνιση της βιομιμητικής πλευράς του φιλμ χρυσού (δεξιά).	61
Σχήμα 7.48: Σχεδιάγραμμα ροής πειραμάτων για παραγωγή βιομιμητικών φιλμ χρυσού.....	62
Σχήμα 7.49: Σχηματική απεικόνιση μίας εκ των διεργασιών χρήσης βιομιμητικών υποστρωμάτων για δημιουργία εναποθέσεων με υδροφοβικότητα. (Shafiei 2009).....	62
Σχήμα 8.50: Διάταξη επινικέλωσης τριών ηλεκτροδίων, με ταυτόχρονη θέρμανση διαλύματος....	64
Σχήμα 8.51: Σχηματική απεικόνιση συστημάτων εναπόθεσης νικελίου σε φύλλο χαλκού (αριστερά) και σε βιομιμητικό στρώμα χρυσού-αλόης (δεξιά).....	65
Σχήμα 8.52: Διάταξη εναπόθεσης επικαλύψεων από διαλύματα μυριστικών αλάτων σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού.	66
Σχήμα 8.53: Σχεδιάγραμμα συστήματος εναπόθεσης μυριστικών αλάτων σε βιομιμητικά υποστρώματα.	67
Σχήμα 9.54: Διάταξη μέτρησης γωνίας επαφής.	68
Σχήμα 9.55: Κοντινή όψη διάταξης μέτρησης γωνίας επαφής.	69
Σχήμα 9.56: Σχεδιάγραμμα διάταξης για μέτρηση γωνίας επαφής.	69
Σχήμα 9.57: Μέτρηση γωνίας επαφής σταγόνας νερού, πάνω σε εναπόθεση μυριστικού άλατος του λανθανίου σε βιομιμητικό υπόστρωμα, με χρήση του λογισμικού ImageJ.	70
Σχήμα 9.58: Σχεδιάγραμμα συστήματος μελέτης διάβρωσης.	73
Σχήμα 9.59: Μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων, JEOL JSM-6390.	74
Σχήμα 10.60: Στρώση από σπρέι γραφίτη πάνω σε κομμάτι φύλλου αλόης.....	75
Σχήμα 10.61: Διάταξη εναπόθεσης νικελίου σε φύλλο χαλκού.	76

Σχήμα 10.62: Σχεδιάγραμμα εναλλακτικής διεργασίας για παραγωγή βιομιμητικού υποστρώματος νικελίου.....	77
Σχήμα 11.63: (α) Επιφάνεια χαλκού πριν την ηλεκτροχημική λείανση; (β) Επιφάνεια μετά την ηλεκτροχημική λείανση.....	79
Σχήμα 11.64: Εναποθέσεις μυριστικού άλατος του μαγγανίου πάνω σε υποστρώματα χαλκού. Μη προεπεξεργασμένο υπόστρωμα (αριστερά). Υπόστρωμα χαλκού επεξεργασμένο με μηχανική και ηλεκτροχημική λείανση, και ενεργοποίηση σε HCl 10% (δεξιά).....	80
Σχήμα 11.65: Φωτογραφίες από σταγόνα νερού πάνω σε υδρόφοβες εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου σε υποστρώματα χαλκού. Δοκίμιο (Δείγμα #8) χωρίς προεπεξεργασία υποστρώματος (αριστερά). Δοκίμιο (Δείγμα #9) με προεπεξεργασία υποστρώματος(δεξιά).	81
Σχήμα 11.66: Σταγόνες νερού πάνω στα Δείγματα #8 και #9 (εναποθέσεις μυριστικών αλάτων μαγγανίου). Μη προεπεξεργασμένο δοκίμιο (αριστερά). Επεξεργασμένο δοκίμιο (δεξιά).....	81
Σχήμα 11.67: Σταγόνες νερού σε διάφορα σημεία του Δείγματος #9. Εμφάνιση υδρόφοβης συμπεριφοράς σε όλη την έκταση της εναπόθεσης μυριστικού αλάτος του μαγγανίου.	82
Σχήμα 11.68: Εναποθέσεις μυριστικού άλατος του λανθανίου πάνω σε υποστρώματα χαλκού. Μη προεπεξεργασμένο υπόστρωμα (αριστερά). Υπόστρωμα επεξεργασμένο με μηχανική και ηλεκτροχημική λείανση, και ενεργοποίηση σε HCl 10% (δεξιά).....	83
Σχήμα 11.69: Φωτογραφίες από σταγόνα νερού πάνω σε υδρόφοβες εναποθέσεις μυριστικού άλατος του λανθανίου σε υποστρώματα χαλκού. Δοκίμιο (Δείγμα #10) χωρίς προεπεξεργασία (αριστερά). Δοκίμιο (Δείγμα #11) με προεπεξεργασία (δεξιά).....	83
Σχήμα 11.70: Σταγόνες νερού πάνω στις εναποθέσεις μυριστικού άλατος του λανθανίου σε χαλκό. Μη προεπεξεργασμένο δοκίμιο (Δείγμα #10) (αριστερά). Επεξεργασμένο δοκίμιο (Δείγμα #11) (δεξιά).	84
Σχήμα 11.71: Σταγόνες νερού σε διάφορα σημεία του Δείγματος #11. Εμφάνιση υδρόφοβης συμπεριφοράς σε όλη την έκταση του υμενίου μυριστικού άλατος του λανθανίου.	84
Σχήμα 12.72: Κύλιση σταγόνας νερού πάνω σε επικάλυψη μυριστικών αλάτων του μαγγανίου για χρόνο εναπόθεσης 5 λεπτών (αριστερά). Συγκράτηση σταγόνας από την επιφάνεια για χρόνο εναπόθεσης 25 λεπτών (δεξιά).	87
Σχήμα 12.73: Φωτογραφίες σταγόνων νερού πάνω σε επιφάνειες φυτών: (α) Πικροδάφνη; (β) Δαμασκηλιά; (γ) Εχεβέρια; (δ) Κέρκις; (ε) Αλόη; (στ) Φύλλο νεαρού λωτού.	90
Σχήμα 12.74: Τα τρία φυτά που επιλέχθηκαν για την παρούσα μελέτη, με τις αντίστοιχες γωνίες επαφής τους: Εχεβέρια (αριστερά), Κέρκις (μέση), Αλόη (δεξιά).....	92
Σχήμα 12.75: Μεμβράνη κυτταρίνης με αποτύπωση της επιφανειακής δομής ενός φύλλου λωτού.	93
Σχήμα 12.76: Φωτογραφίες φύλλων φυτών και μεμβράνης κυτταρίνης με την αρνητική αποτύπωση της επιφανειακής δομής τους: (α) φύλλο αλόης; (β) μεμβράνη κυτταρίνης με την αρνητική αποτύπωση του φύλλου αλόης; (γ) μεγέθυνση της μεμβράνης κυτταρίνης αλόης; (δ)	

φύλλο εχεβέριας; (ε) μεμβράνη κυτταρίνης με την αρνητική αποτύπωση εχεβέριας; (στ) μεγέθυνση της μεμβράνης από εχεβέρια.	93
Σχήμα 12.77: Φωτογραφίες φύλλου νεαρού λωτού και μεμβράνης κυτταρίνης με την αρνητική αποτύπωση της επιφανειακής δομής του: (α) φύλλο λωτού; (β) μεμβράνη κυτταρίνης με την αρνητική αποτύπωση του φύλλου λωτού; (γ) μεγέθυνση της μεμβράνης κυτταρίνης.	94
Σχήμα 12.78: Διάλυση επιχρυσωμένης μεμβράνης κυτταρίνης σε διάλυμα ακετόνης. Στο ένθετο πάνω αριστερά παρουσιάζεται η μεγέθυνση που δείχνει το αυτοτελές, μη διαλυμένο βιομιμητικό στρώμα χρυσού.	95
Σχήμα 12.79: Επιχρυσωμένες μεμβράνες κυτταρίνης: Αλόη (α, δ); Εχεβέρια (β, ε); Κέρκις (γ, στ)..	96
Σχήμα 12.80: Εικόνες στερεοσκοπίου: Επιχρυσωμένη μεμβράνη κυτταρίνης από αλόη (αριστερά). Επιχρυσωμένη μεμβράνη κυτταρίνης από κέρκι (δεξιά).	96
Σχήμα 12.81: Δοκίμια βιομιμητικού χρυσού πάνω σε διαφάνεια πολυστυρενίου.	97
Σχήμα 12.82: Μεγέθυνση δοκιμίου βιομιμητικού δοκιμίου από κέρκι (αριστερά). Πλάγια φωτογραφία δοκιμίου βιομιμητικού χρυσού από κέρκι (δεξιά).	97
Σχήμα 13.83: Εναποθέσεις νικελίου δοκιμαστικών πειραμάτων: Επινικέλωση κοινού υποστρώματος χαλκού (αριστερά). Επινικέλωση βιομιμητικού υποστρώματος χρυσού από αλόη (δεξιά).	98
Σχήμα 13.84: Σταγόνα νερού πάνω στα δύο επινικελωμένα δοκιμαστικά δοκίμια, και οι αντίστοιχες γωνίες επαφής: Επινικέλωση χαλκού (αριστερά), επινικέλωση βιομιμητικού χρυσού (δεξιά).	99
Σχήμα 13.85: Εναποθέσεις μυριστικού άλατος του μαγγανίου πάνω σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού: (α) εναπόθεση για βέλτιστες συνθήκες; (β) εναπόθεση με πιο ήπιες συνθήκες.	100
Σχήμα 13.86: Μεγεθύνσεις εναποθέσεων μυριστικού άλατος του μαγγανίου σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού: (α) εναπόθεση σε υπόστρωμα από εχεβέρια; (β) εναπόθεση σε υπόστρωμα από κέρκι; (γ) εναπόθεση σε υπόστρωμα από αλόη.	101
Σχήμα 13.87: Εναποθέσεις μυριστικού άλατος του λανθανίου πάνω σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού: (α) υπόστρωμα από εχεβέρια; (β) υπόστρωμα από κέρκι; (γ) υπόστρωμα από αλόη.	102
Σχήμα 13.88: Μεγεθύνσεις εναποθέσεων μυριστικού άλατος του λανθανίου σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού: (α) εναπόθεση σε υπόστρωμα από εχεβέρια; (β) εναπόθεση σε υπόστρωμα από κέρκι; (γ) εναπόθεση σε υπόστρωμα από αλόη. Η κλίμακα είναι η ίδια και για τις τρεις φωτογραφίες.	102
Σχήμα 13.89: Γωνίες επαφής εναποθέσεων μυριστικών διαλυμάτων σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού: (α, β) βιομιμητικά υποστρώματα από εχεβέρια; (γ, δ) βιομιμητικά υποστρώματα από κέρκι; (ε, στ) βιομιμητικά υποστρώματα από αλόη.	103
Σχήμα 13.90: Μεταβολή γωνίας επαφής εναπόθεσης λανθανίου σε βιομιμητικό υπόστρωμα από αλόη, έπειτα από παρέλευση χρόνου. Αρχική γωνία επαφής (αριστερά). Γωνία επαφής έπειτα από ατμοσφαιρική έκθεση 6 μηνών (δεξιά).	107

Σχήμα 13.91: Εναπόθεση μυριστικών αλάτων του λανθανίου πάνω σε εγκιβωτισμένο ηλεκτρόδιο χαλκού, πριν από θερμική έκθεση (αριστερά), και έπειτα από θερμική έκθεση στους 60°C για 40 λεπτά (δεξιά).....	108
Σχήμα 13.92: Φωτογραφία επιφάνειας ηλεκτροδίου χαλκού. Διαβροχή της ρητίνης του ηλεκτροδίου, αλλά απουσία διαβροχής στο σημείο όπου έχει γίνει εναπόθεση μυριστικών αλάτων λανθανίου.	108
Σχήμα 13.93: Εξέλιξη ποιότητας εναπόθεσης μυριστικών αλάτων του λανθανίου κατά την διάρκεια ξήρανσης στους 60°C: (α) 5 min; (β) 10 min; (γ) 15 min; (δ) 20 min; (ε) 25 min; (στ) 30 min.	109
Σχήμα 13.94: Εναπόθεση μυριστικών αλάτων του λανθανίου πάνω σε ηλεκτρόδιο χαλκού, για βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης (21 λεπτά, 30 V). Επικάλυψη πριν την εμφάνιση σε διάλυμα διάβρωσης NaCl 3.5% (αριστερά). Επικάλυψη έπειτα από εμφάνιση για 24 ώρες (δεξιά).	109
Σχήμα 13.95: Εναπόθεση μυριστικών αλάτων του λανθανίου πάνω σε ηλεκτρόδιο χαλκού, για βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης (21 λεπτά, 30 V), με δημιουργία τεχνητών ελαττωμάτων. Επικάλυψη πριν την εμφάνιση (αριστερά). Επικάλυψη έπειτα από εμφάνιση για 24 ώρες σε NaCl 3.5% (δεξιά).	110
Σχήμα 13.96: Εναπόθεση μυριστικών αλάτων του μαγγανίου πάνω σε ηλεκτρόδιο χαλκού, για βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης (5 λεπτά, 15 V). Επικάλυψη πριν την εμφάνιση σε διάλυμα διάβρωσης NaCl 3.5% (αριστερά). Επικάλυψη έπειτα από εμφάνιση για 24 ώρες (δεξιά).	110
Σχήμα 13.97: Φωτογραφία επιφάνειας ηλεκτροδίου χαλκού. Διαβροχή της ρητίνης του ηλεκτροδίου, αλλά απουσία διαβροχής στο σημείο όπου έχει γίνει εναπόθεση μυριστικών αλάτων του μαγγανίου.	111
Σχήμα 14.98: Εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου πάνω σε υπόστρωμα χαλκού, για επιβαλλόμενο δυναμικό 30 V: Χρόνος εναπόθεσης 1 λεπτού (αριστερά). Χρόνος εναπόθεσης 3 λεπτών (δεξιά). Εικόνες προέρχονται από την βιβλιογραφία (21).	115
Σχήμα 14.99: Εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου πάνω σε υπόστρωμα χαλκού για επιβαλλόμενο δυναμικό 30 V: Χρόνος εναπόθεσης 15 λεπτών (αριστερά). Χρόνος εναπόθεσης 20 λεπτών (δεξιά). Εικόνες προέρχονται από την βιβλιογραφία (21).	116
Σχήμα 14.100: Φωτογραφίες εναποθέσεων μυριστικών αλάτων του λανθανίου πάνω σε φύλλα χαλκού, για χρόνο εναπόθεσης 5 λεπτών στα 20 V (αριστερά), και 21 λεπτών στα 30 V (δεξιά). .	117
Σχήμα 14.101: Εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού, για χρόνο εναπόθεσης 25 λεπτών και 30 V (σταδιακή επιβολή), με αντίστοιχες μεγεθύνσεις: (α, β) εναπόθεση σε υποστρώματα από αλόη (156°); (γ, δ) εναπόθεση σε υποστρώματα από κέρκι (150°); (ε, στ) εναπόθεση σε υπόστρωμα από εχεβέρια (144°).	118
Σχήμα 14.102: Εναπόθεση μυριστικών αλάτων του λανθανίου σε βιομιμητικό υπόστρωμα, για 25 λεπτά στα 30 V. Μεγέθυνση μικροδομής τύπου «χάντρας», με νανοδομές στην επιφάνεια.	119
Σχήμα 14.103: Εικόνα SEM εναπόθεσης μυριστικών αλάτων του λανθανίου σε βιομιμητικό υπόστρωμα χρυσού από αλόη. Υπερ-υδρόφοβη συμπεριφορά (156°) χάρις στην παρουσία ιεραρχικών μικρο/νανο δομών.	120

Σχήμα 14.104: Εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου πάνω σε υπόστρωμα χαλκού, για επιβαλλόμενο δυναμικό 30 V: Χρόνος εναπόθεσης 10 λεπτών (αριστερά). Χρόνος εναπόθεσης 25 λεπτών (δεξιά). Εικόνες προέρχονται από την βιβλιογραφία (22).....	122
Σχήμα 14.105: Εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου σε υποστρώματα χαλκού με ιεραρχικές μικρο/νανο δομές: Δείγμα 5 λεπτών στα 15-20 V (αριστερά). Δείγμα 21 λεπτών στα 30 V, και ένθετη μεγέθυνση της επιφάνειας μίας εκ των μικροδομών του (δεξιά).....	123
Σχήμα 14.106: Φωτογραφίες εναποθέσεων μυριστικών αλάτων του μαγγανίου πάνω σε φύλλα χαλκού για χρόνο εναπόθεσης 5 λεπτών στα 15-20 V (αριστερά), και 21 λεπτών στα 30 V (δεξιά).	124
Σχήμα 14.107: Εναπόθεση μυριστικών αλάτων του μαγγανίου σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού και αντίστοιχες μεγεθύνσεις: (α, β) εναπόθεση για 2 λεπτά στα 30 V, σε υπόστρωμα από αλόη (140°); (γ, δ) εναπόθεση για 85 λεπτά και σταδιακά επιβαλλόμενο δυναμικό από τα 10 έως τα 20 V σε υπόστρωμα από κέρκι (124°); (ε, στ) εναπόθεση για 85 λεπτά και σταδιακά επιβαλλόμενο δυναμικό από 5 έως 20 V σε υπόστρωμα από εχεβέρια (117°).....	125
Σχήμα 14.108: Εικόνες SEM εναποθέσεων μυριστικών αλάτων του μαγγανίου πάνω σε βιομιμητικά υποστρώματα: (α) υπόστρωμα από αλόη; (β) υπόστρωμα από κέρκι; (γ) υπόστρωμα από εχεβέρια.	126
Σχήμα 14.109: Εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου στα 30 V για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης: (α) 13 min; (β) 17 min; (γ) 21 min; (δ) 25 min. Κύλιση σταγόνας νερού όγκου 10μL.....	127
Σχήμα 14.110: Εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου για χρόνο εναπόθεσης 2 λεπτών, με ένθετες εικόνες της γωνίας επαφής τους: Επιβαλλόμενο δυναμικό 15 V σε υπόστρωμα χαλκού, 128° (αριστερά). Επιβαλλόμενο δυναμικό 30 V σε βιομιμητικό υπόστρωμα χρυσού από αλόη, 140° (δεξιά).	128
Σχήμα 14.111: Εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου σε υποστρώματα χαλκού, σε μεγέθυνση x500: (α) 2 λεπτά, 15 V; (β) 5 λεπτά, 15-20 V; (γ) 21 λεπτά, 30 V.	128
Σχήμα 14.112: Εναπόθεση μυριστικών αλάτων του μαγγανίου: Υπόστρωμα χαλκού, εναπόθεση 9 λεπτών με σταδιακή επιβολή 25 V και πυκνότητα ρεύματος 0.9mA/cm ² (αριστερά). Υπόστρωμα βιομιμητικού χρυσού από κέρκι, εναπόθεση 85 λεπτών με σταδιακή επιβολή 10-20 V και πυκνότητα ρεύματος 0.8mA/cm ² (δεξιά).....	129
Σχήμα 15.113: Στρώση γραφίτη πάνω σε κομμάτι φύλλου αλόης, έπειτα από ψεκασμό της επιφάνειας με σπρέι γραφίτη. Μπροστινή όψη φύλλου (αριστερά), πίσω όψη (δεξιά).....	130
Σχήμα 15.114: Στρώμα γραφίτη, στερεωμένο σε σιλικόνη, μετά την επινικέλωση (αριστερά). Έναρξη διαχωρισμού του γραφίτη και βιομιμητικού στρώματος νικελίου μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα ακετόνης για 2 λεπτά (δεξιά).....	131
Σχήμα 15.115: Πλήρως διαχωρισμένο βιομιμητικό στρώμα νικελίου: Βιομιμητική «θετική» πλευρά (αριστερά), «αρνητική» πλευρά (δεξιά).....	131

Σχήμα 15.116: Εικόνες SEM «θετικής» πλευράς βιομιμητικού νικελίου, σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.	132
Σχήμα 15.117: Φωτογραφίες ρίψης σταγόνας νερού όγκου 10μL, και αντίστοιχες γωνίες επαφής επινικελωμένων επιφανειών: (α) Επινικελωμένη επιφάνεια χαλκού, ενότητα 13.1; (β) Επινικελωμένη επιφάνεια βιομιμητικού χρυσού από αλόη, ενότητα 13.1; (γ) Βιομιμητικό νικέλιο από αλόη.....	133

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Συγκεντρωτικά στοιχεία δοκιμίων, για την σειρά πειραμάτων μελέτης επίδρασης χρόνου και δυναμικού εναπόθεσης στην γωνία επαφής των εναποθέσεων μυριστικού άλατος του μαγγανίου.	51
Πίνακας 2: Συγκεντρωτικά στοιχεία δοκιμίων, για την σειρά πειραμάτων μελέτης επίδρασης χρόνου και δυναμικού εναπόθεσης στην γωνία επαφής εναποθέσεων μυριστικού άλατος του λανθανίου.	52
Πίνακας 3: Συνοπτικά στοιχεία των μεμβρανών κυτταρίνης που παράχθηκαν.	57
Πίνακας 4: Σύνοψη χρόνων επιχρύσωσης για κάθε μεμβράνη κυτταρίνης.	60
Πίνακας 5: Συνοπτικά στοιχεία εναποθέσεων μυριστικών αλάτων σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού.	67
Πίνακας 6: Συνοπτικά στοιχεία των δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα υδροφοβων εναποθέσεων σε υποστρώματα χαλκού.	80
Πίνακας 7: Συγκεντρωτικά στοιχεία και αποτελέσματα για την σειρά πειραμάτων μελέτης επίδρασης χρόνου και δυναμικού στην υδροφοβικότητα των εναποθέσεων μυριστικών αλάτων του μαγγανίου.	86
Πίνακας 8: Συγκεντρωτικά στοιχεία και αποτελέσματα πειραμάτων μελέτης επίδρασης χρόνου και δυναμικού στην υδροφοβικότητα των εναποθέσεων μυριστικών αλάτων του λανθανίου.	88
Πίνακας 9: Γωνίες επαφής και συνάφεια φυτών που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία, με σκοπό την χρήση τους ως βιολογικά δείγματα προς μίμηση.	91
Πίνακας 10: Γωνίες επαφής των αρχικών βιολογικών δειγμάτων (φυτά), και γωνίες επαφής των εναποθέσεων μυριστικών αλάτων, πάνω στα τρία αντίστοιχα βιομιμητικά υποστρώματα.	104
Πίνακας 11: Συνοπτικά στοιχεία συνθηκών εναπόθεσης πάνω σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού, και οι αντίστοιχες τιμές γωνιών επαφής που προέκυψαν.	105
Πίνακας 12: Συνοπτικά στοιχεία υδροφοβικότητας βιομιμητικών εναποθέσεων και συντελεστή f_1	106

Εισαγωγή

Η μελέτη των υδρόφοβων φαινομένων έχει προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, χάρις στον σημαντικό ρόλο τους σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών στον τομέα της επιστήμης των υλικών, την βιοτεχνολογία και της ρευστομηχανικής μεταξύ πολλών άλλων. Η έρευνα των συγκεκριμένων υδρόφοβων φαινομένων έχει οδηγήσει στην δημιουργία αντιδιαβρεκτικών λειτουργικών επιφανειών, με αυτοκαθαρισμό, αντι-παγοποίηση και αντιθαμβωτικές ιδιότητες (1) (2) (3) (4). Επιπλέον η χρήση τους έχει επεκταθεί σε βιοτεχνολογικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα την βιοπροσκόλληση και την ελεγχόμενη συνάφεια οστεοβλαστών με παράλληλη αποφυγή προσκόλλησης βακτηρίων (5), καθώς και σε lab-on-chip εφαρμογές, για τον έλεγχο ροής μικρορυστών όπως δείγματα αίματος (6) (7) (8), και την μεταφορά υπό χαμηλή τριβή (9) (10) (11). Περαιτέρω εφαρμογές των υδρόφοβων υλικών είναι ο διαχωρισμός νερού-πετρελαίου και η διαχείριση των πετρελαιοκηλίδων (12), καθώς και διάφορες διεργασίες χημικού διαχωρισμού για την απομάκρυνση μη πολικών ουσιών από πολικές ενώσεις (13) (14). Τέλος, ένας επιπλέον τομέας εφαρμογής των υλικών αυτών απαντάται στην προστασία επιφανειών από την διάβρωση, με μεγάλο κομμάτι της έρευνας να επικεντρώνεται στην προστασία πλοίων και άλλων κατασκευών (15) .

Σημειώνεται ότι ως υδροφοβικότητα χαρακτηρίζεται η φυσική ιδιότητα ενός υλικού να απωθεί φαινομενικά μία ποσότητα νερού. Η ιδιότητα αυτή βασίζεται στην ύπαρξη ιεραρχικών μικρο/νανο δομών στην επιφάνεια του εκάστοτε υλικού, ή την ύπαρξη υλικών με χαμηλή επιφανειακή ενέργεια (16). Μία τέτοια επιφάνεια, η οποία απωθεί το νερό, λέγεται και υδρόφοβη. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην απουσία έλξης μεταξύ των υδρόφοβων μορίων του υλικού και των μορίων του νερού, λόγω της διαφορετικής πολικότητας αυτών και της χαμηλής επιφανειακής ενέργειας (16). Παραδείγματα υδρόφοβων μορίων είναι τα αλκάνια, τα έλαια, τα λίπη και οι λιπαρές ουσίες γενικότερα, μεταξύ πολλών άλλων μορίων και ουσιών.

Όταν η ύπαρξη μικρο/νανο δομών και χαμηλής επιφανειακής ενέργειας βελτιστοποιείται, η στατική γωνία επαφής του νερού στην εκάστοτε επιφάνεια αυξάνεται. Όταν η στατική γωνία αυτή είναι μεγαλύτερη των 150° , ενώ η γωνία κύλισης είναι μικρότερη των 10° , επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υπερ-υδρόφοβη. Τέτοιες επιφάνειες παρουσιάζουν ιδιότητες αυτό-καθαρισμού, επιδεικνύοντας το γνωστό «φαινόμενο του Λωτού» (17), το οποίο συμβαίνει χάρις στην ιεραρχική μικρο/νανο δομή, και την κέρινη επικάλυψη της επιφάνειας των φύλλων του (18). Πολλά τέτοια υδρόφοβα και υπερ-υδρόφοβα υλικά όπως τα φύλλα του λωτού απαντώνται στην φύση. Χαρακτηριστικά παραδείγματα φυσικών υδρόφοβων επιφανειών αποτελούν τα φύλλα σαλβινίας, τα φυτά ταραο, τα φύλλα κογγυγρίου και ρυζιού, και άλλες

βιολογικές επιφάνειες όπως το δέρμα φιδιού, τα φτερά διαφόρων εντόμων και πεταλούδων, και τα πέλματα των γκέκο (11) (13).

Δίνοντας βάση στην μίμηση της φύσης και μελετώντας την ως πηγή έμπνευσης, προέκυψε η υπόθεση ότι ο συνδυασμός των δύο αυτών στοιχείων, δηλαδή μίας μικρο/νανο δομημένης επιφάνειας, και της εναπόθεσης υδρόφοβων επικαλύψεων υλικών χαμηλής ενέργειας πάνω σε αυτήν, θα οδηγήσει σε μία επιφάνεια με καλύτερη απώθηση του νερού, αυξημένες γωνίες επαφής, και βελτιωμένη υπερ-υδρόφοβη συμπεριφορά.

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται αναλυτικά η σύνθεση βιομιμητικών επιφανειών, με σκοπό την χρήση τους ως υποστρώματα για εναπόθεση. Στόχος είναι η εκμετάλλευση της μικρο/νανο δομής διάφορων φυσικών, βιολογικών, υδρόφοβων επιφανειών, όπως φύλλα φυτών, με σκοπό την βελτίωση της συμπεριφοράς των εναποθέσεων από υδρόφοβη σε υπερ-υδρόφοβη. Εξ όσων γνωρίζουμε μέχρι στιγμής, η μελέτη, αποτύπωση και σύγκριση πολλαπλών υδροφοβικών επιφανειών φυτών, για την χρήση τους ως βιομιμητικά υποστρώματα, σπάνια αναφέρεται στην βιβλιογραφία, με τις πιο πρόσφατες έρευνες να επικεντρώνονται κυρίως στην χρήση φύλλων του λωτού (19) (20). Στην παρούσα μελέτη εξετάζεται η αναπαραγωγή της επιφάνειας τριών διαφορετικών βιολογικών δειγμάτων (φυτά) για λόγους σύγκρισης.

Αναλυτικότερα, στο πρώτο μέρος της εργασίας ερευνάται η παραγωγή υδρόφοβων εναποθέσεων πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα χαλκού. Συγκεκριμένα μελετώνται εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου και του λανθανίου, τα οποία έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία ως ικανά να παράγουν υδρόφοβες εναποθέσεις (21) (22). Πέραν από τον έλεγχο δυνατότητας δημιουργίας υδρόφοβων εναποθέσεων με τα υλικά αυτά, εξετάζεται η επίδραση της επεξεργασίας του υποστρώματος χαλκού στην ποιότητα των εναποθέσεων και την γωνία επαφής. Με τον τρόπο αυτό γίνεται σύγκριση μεταξύ μη επεξεργασμένων και επεξεργασμένων υποστρωμάτων, με κατάλληλη τραχύτητα. Επιπλέον μελετάται η επίδραση των συνθηκών εναπόθεσης, όπως του χρόνου και δυναμικού εναπόθεσης, στην ποιότητα των επικαλύψεων, την γωνία επαφής και την συνάφεια, και διαπιστώνονται οι βέλτιστες συνθήκες.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας ερευνάται η δημιουργία βιομιμητικών επιφανειών από βιολογικά δείγματα φυτών. Μελετώνται οι επιφάνειες διαφόρων φυτών, και επιλέγονται εκείνα με την μεγαλύτερη γωνία επαφής. Ακολουθεί η μελέτη αναπαραγωγής της επιφανειακής δομής των φυτών αυτών με χρήση γέλης οξικής κυτταρίνης, και η μετατροπή τους σε αγώγιμα, βιομιμητικά υποστρώματα, μέσω επιχρύσωσης. Σημειώνεται ότι στη παρούσα εργασία χρησιμοποιείται ένας πρωτότυπος τρόπος διαχωρισμού της γέλης οξικής κυτταρίνης από το στρώμα επιχρύσωσης, κάτι που, από όσα γνωρίζουμε, δεν έχει δοκιμαστεί σε σχετικές βιβλιογραφίες (19) (20) (23) (24). Με τον τρόπο αυτό παράγονται αυτοτελή

βιομιμητικά, λεπτά φιλμ χρυσού, τα οποία στην συνέχεια χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα εναπόθεσης.

Στο τρίτο μέρος της εργασίας ερευνάται η εναπόθεση των υδρόφοβων υλικών του πρώτου μέρους (μυριστικό άλας του μαγγανίου και μυριστικό άλας του λανθανίου) πάνω στις βιομιμητικές επιφάνειες χρυσού, με χρήση καθοδικής ηλεκτροχημικής εναπόθεσης. Πολλές μέθοδοι δημιουργίας υδρόφοβων και υπερ-υδρόφοβων επιφανειών έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία, όπως η τεχνική sol-gel (25) (26) (27) (28), η τεχνική electrospinning (29) (30), η φωτολιθογραφία (31) (32), η επεξεργασία πλάσματος (33) (34) (35), η εναπόθεση νανοσωματιδίων πολυμερών (36) (37) (38) (39) και η χρήση τεχνικών laser (40) (41) (42). Ανάλογα με την εκάστοτε τεχνική, υπάρχει δυνατότητα ανάπτυξης διαφορετικών δομών όπως παράδειγμα ράβδων, ινών, κώνων, δενδριτών, φύλλων, και άλλων διακριτών δομών που μοιάζουν με αστέρια, λουλούδια, κυψέλες κ.α.. Στην συγκεκριμένη εργασία ακολουθείται η μέθοδος της ηλεκτροχημικής εναπόθεσης, λόγω του χαμηλού κόστους, της συντομίας, καθώς και της ευκολίας της στον έλεγχο των εναποτιθέμενων μικρο/νανο δομών, μέσω απλού καθορισμού των παραμέτρων εναπόθεσης (43) (44) (45). Επιπλέον, η καθοδική ηλεκτροχημική εναπόθεση παρουσιάζει πλεονεκτήματα και σε βιομηχανικές εφαρμογές (46) (47).

Ύστερα από την δημιουργία των εναποθέσεων με ηλεκτροχημικές μεθόδους, διερευνάται η συνέργεια της δομής των βιομιμητικών επιφανειών και της χαμηλής επιφανειακής ενέργειας των εναποτιθέμενων υλικών. Οι συνθήκες εναπόθεσης και η επίδρασή των βιομιμητικών δομών στην γωνία επαφής και την συνάφεια μελετώνται αναλυτικά. Επιπλέον διερευνάται η σύνθεση επικαλύψεων με επιθυμητές και ρυθμιζόμενες ιδιότητες, όπως του συνδυασμού υδροφοβικότητας με παρουσία ισχυρής συνάφειας.

Ελέγχεται τέλος η σταθερότητα των εναποθέσεων σε βάθος χρόνου, καθώς και οι προστατευτικές ιδιότητες τους κατά της διάβρωσης. Τα υλικά και οι επιφάνειες που παράχθηκαν μελετώνται με οπτική μικροσκοπία, μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) και μικροσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDX), ώστε να διαπιστωθεί η επίδραση κάθε παράγοντα στην δομή και ποιότητα των επικαλύψεων. Οι δομές που δημιουργήθηκαν συγκρίνονται με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, όπου αυτό είναι εφικτό.

Με την παρούσα διπλωματική εργασία επιχειρείται η βελτίωση της ποιότητας και υδροφοβικότητας των επικαλύψεων πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα, μέσω βιομιμητικής δόμησης της επιφάνειάς τους και βελτιστοποίησης των συνθηκών εναπόθεσης.

I. Θεωρητικό μέρος

Κεφάλαιο 1 : Υδροφοβικότητα

1.1 Υδρόφοβα υλικά

Υδροφοβία ονομάζεται η φυσική ιδιότητα ενός υλικού που απωθεί φαινομενικά μία ποσότητα νερού (16). Η άπωση αυτή οφείλεται στην απουσία έλξης μεταξύ των υδρόφοβων μορίων του υλικού και των μορίων του νερού. Ένα τέτοιο υλικό λέγεται αλλιώς και υδρόφοβο, ενώ στην αντίθετη περίπτωση ονομάζεται υδρόφιλο. Παραδείγματα υδρόφοβων μορίων είναι τα αλκάνια, τα έλαια, τα λίπη και οι λιπαρές ουσίες γενικότερα.

Στην πλειοψηφία τους, τα υδρόφοβα μόρια τείνουν να είναι μη πολικά και προτιμούν ως εκ τούτου άλλα ουδέτερα μόρια και μη πολικούς διαλύτες. Για τον λόγο αυτό, η πολική φύση των μορίων του νερού καθιστά τα υδρόφοβα μόρια αδιάλυτα σε αυτό. Τα υδρόφοβα μόρια σχηματίζουν συχνά συμπλέγματα μεταξύ τους όταν βρίσκονται σε υδατικό περιβάλλον, και παρουσιάζουν μορφή μικκυλίων. Αντίστοιχα, όταν μία ποσότητα νερού έρθει σε επαφή με υδρόφοβες επιφάνειες απωθείται, είτε ισχυρώς είτε ασθενώς, εμφανίζοντας υψηλή ή χαμηλή γωνία επαφής αντιστοίχως.

Ουσίες οι οποίες χαρακτηρίζονται ως υδρόφοβες, συχνά ονομάζονται εναλλακτικά και «λιποφιλές». Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι οι δύο όροι δεν είναι συνώνυμοι. Οι υδρόφοβες ουσίες δε είναι συνήθως και λιπόφιλες, αλλά έχουν παρατηρηθεί και εξαιρέσεις, όπως διάφορες σιλικόνες και φθοράνθρακες. Οι συγκεκριμένες ουσίες είναι τόσο υδρόφοβες (hydrophobic), όσο και λιπόφοβες (oleophobic).

Οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις είναι ως επί το πλείστον εντροπικές, και προέρχονται από την διάσπαση των ισχυρών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του νερού, από την μη πολική ουσία. Όταν μία υδρόφοβη ουσία βρεθεί σε υδατικό περιβάλλον, τα μόρια του νερού σχηματίζουν μία δομή εγκλεισμού γύρω από τα μη πολικά μόρια. Η δομή αυτή παρουσιάζει μεγαλύτερη τάξη σε σχέση με τα αρχικά ελεύθερα μόρια του νερού, χάρις στην καλύτερη διευσθέτηση των μορίων. Η διευσθέτηση αυτή οδηγεί σε μια υψηλότερη εντροπική κατάσταση, χάρις στην οποία τα μη πολικά μόρια συγκεντρώνονται ώστε να μειωθεί το εμβαδόν της επιφάνειας που είναι εκτεθειμένη στο νερό. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται η εντροπία του συστήματος (48) (49). Έτσι, οι δύο μη αναμίξιμες φάσεις (η υδρόφιλη και η υδρόφοβη) μεταβάλλουν την αντίστοιχη διεπιφανειακή περιοχή τους, ώστε αυτή να είναι η ελάχιστη δυνατή.

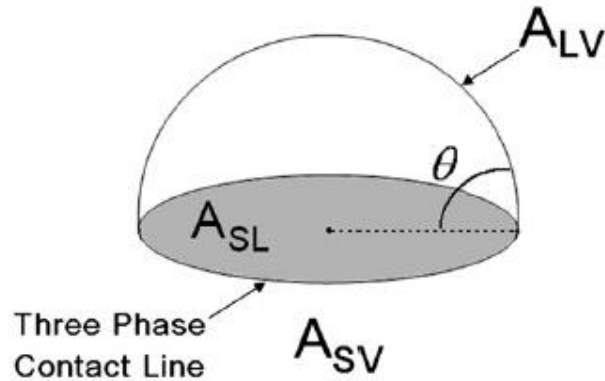
Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται στην περίπτωση όπου μία μάζα νερού έρθει σε επαφή με μία υδρόφοβη επιφάνεια. Η διαφορά πολικότητας μεταξύ των μορίων του νερού και των υδρόφοβων μορίων της επιφάνειας οδηγεί στην άπωσή τους. Η διεπιφάνεια μεταξύ νερού και στερεού τείνει να ελαχιστοποιηθεί, έτσι ώστε λιγότερη μάζα του νερού να έρχεται σε επαφή με μέρος της επιφάνειας. Όσο μικρότερη είναι αυτή η διεπιφανειακή περιοχή, τόσο μεγαλύτερη η γωνία επαφής που σχηματίζεται στο σημείο επαφής.

Σημειώνεται ότι μία επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υδρόφοβη όταν η γωνία επαφής της είναι μεγαλύτερη των 90° . Επιπλέον, σε περίπτωση που η γωνία επαφής είναι άνω των 150° , και η γωνία κύλισης είναι μικρότερη των 10° , τότε μία επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υπερ-υδρόφοβη (50). Τέτοιες επιφάνειες παρουσιάζουν χαμηλή διαβρεξιμότητα και ιδιότητες αυτό-καθαρισμού. Υδρόφοβες και υπερ-υδρόφοβες επιφάνειες απαντώνται συχνά στην φύση, με χαρακτηριστικά παραδείγματα τα φύλλα του λωτού, του ρυζιού, της σαλβίνιας και των taro, καθώς και το δέρμα φιδιών, τα πέλματα των γκέκο και τα φτερά διαφόρων εντόμων (11) (13) (18) (51). Επιφάνειες σαν και αυτές παρουσιάζουν το υπερ-υδρόφοβο φαινόμενο, γνωστό και ως «φαινόμενο του λωτού» (Lotus effect), που αποτελεί κατά κύριο λόγο μια φυσική ιδιότητα παρά μία χημική, και σχετίζεται άμεσα με την διεπιφανειακή τάση (17) (52).

Διάφορες θεωρίες έχουν διατυπωθεί κατά καιρούς για την εξήγηση των υδρόφοβων και υπερ-υδρόφοβων φαινομένων, με την θεωρία του Young να αποτελεί την παλαιότερη. Η χρήση της θεωρίας του Wenzel χρησιμοποιείται επιπλέον καθώς περιγράφει καλύτερα την ομοιογενή διαβροχή (53), ενώ η θεωρία των Cassie-Baxter βρίσκει όλο και περισσότερη ανταπόκριση στις πιο πρόσφατες έρευνες, καθώς ερμηνεύει πληρέστερα την ύπαρξη ιεραρχικών μικρο/νανο δομών και την συνεισφορά τους στο φαινόμενο της υδροφοβικότητας, εξηγώντας έτσι πιο αποτελεσματικά το φαινόμενο της ετερογενούς διαβροχής (54).

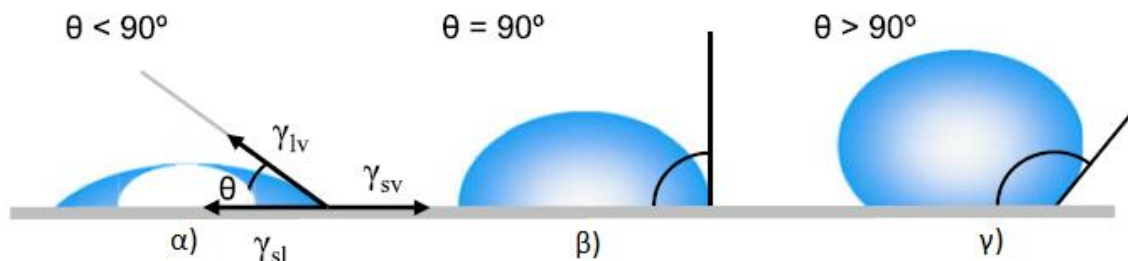
1.2 Γωνία Επαφής

Θεωρούμε μία σταγόνα υγρού, έστω νερού, η οποία ακουμπά σε μια επίπεδη, οριζόντια στερεά επιφάνεια (Σχήμα 1.1). Ως γωνία επαφής ορίζεται η γωνία που σχηματίζεται από την τομή της διεπιφάνειας υγρού-στερεού με την διεπιφάνεια υγρού-αερίου. Η τομή αυτή σχηματίζεται γεωμετρικά, με εφαρμογή της εφαπτομένης από το σημείο επαφής κατά μήκος της διεπαφής υγρού-αερίου της σταγόνας. Η γραμμή κατά μήκος της οποίας συνυπάρχουν στερεό, υγρό και αέριο αναφέρεται ως "τριφασική γραμμή επαφής" (Σχήμα 1.1).



Σχήμα 1.1: Σταγόνα υγρού πάνω σε μία στερεή επιφάνεια. Ορισμός διεπιφανειών και τριφασικής γραμμής (περιμέτρου) επαφής. (Yan 2011)

Συγκεκριμένα, η γωνία επαφής έχει μικρή τιμή όταν το υγρό απλώνεται πάνω στην επιφάνεια (Σχήμα 1.2, (α)). Πιο συγκεκριμένα, όταν μία γωνία επαφής είναι μικρότερη από 90° , τότε το υγρό διαβρέχει την επιφάνεια και απλώνεται σε μεγάλο βαθμό. Τέτοιες επιφάνειες χαρακτηρίζονται ως υδρόφιλες. Μέγιστη και πλήρης διαβροχή παρατηρείται για μία γωνία επαφής 0° .



Σχήμα 1.2: Γωνίες επαφής για διαφορετικές περιπτώσεις διαβροχής: (α) υψηλή διαβροχή; (β) μεσαία διαβροχή; (γ) χαμηλή διαβροχή. (Yuan 2013)

Αντιθέτως, στις περιπτώσεις όπου το νερό λαμβάνει μορφή χάντρας και δεν απλώνεται πάνω στην επιφάνεια, παρατηρείται μεγάλη γωνία επαφής (Σχήμα 1.2, (γ)). Όταν η γωνία επαφής είναι μεγαλύτερη από 90° , τότε η διαβροχή της επιφάνειας είναι δυσμενής, με το ρευστό να τείνει να ελαχιστοποιήσει την επαφή του με την επιφάνεια του στερεού. Στην περίπτωση αυτή, το ρευστό δεν απλώνεται και σχηματίζει ένα σταγονίδιο. Όταν η γωνία επαφής ξεπεράσει τις 150° , τότε η επαφή μεταξύ ρευστού και στερεού ελαχιστοποιείται, οδηγώντας στο "φαινόμενο του λωτού" (55). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι γωνίες επαφής δεν

περιορίζονται μόνο στην διεπαφή μεταξύ υγρού-αερίου πάνω σε στερεό, αλλά μπορούν να εφαρμοστούν και σε περιπτώσεις υγρού-υγρού στο εσωτερικό ενός στερεού, όπως αγωγών και σωλήνων.

Σε ιδανικές περιπτώσεις, το σχήμα ενός σταγονιδίου υγρού πάνω σε μία επιφάνεια προσδιορίζεται από την επιφανειακή τάση του υγρού. Σε ένα καθαρό ρευστό, κάθε μόριο της κυρίως μάζας του υφίσταται δυνάμεις έλξης προς κάθε κατεύθυνση από τα γειτονικά του μόρια, με αποτέλεσμα η καθαρή δύναμη να είναι μηδενική. Ωστόσο, τα μόρια του υγρού τα οποία εκτίθενται και έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια του στερεού δεν έχουν γειτονικά μόρια προς την κατεύθυνση αυτή. Αυτό οδηγεί τα μόρια αυτά στο να έλκονται προς τα μέσα από τα εσωτερικά, γειτονικά μόρια της κύριας μάζας, δημιουργώντας έτσι μια εσωτερική πίεση (Σχήμα 1.3). Σαν αποτέλεσμα, το υγρό συστέλλεται ώστε να διατηρήσει τη χαμηλότερη δυνατή ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια.



Σχήμα 1.3: Επιφανειακή τάση σταγόνας πάνω σε στερεή επιφάνεια. (Yuan 2013)

Ως γνωστόν, τα μικρά σταγονίδια και οι φυσαλίδες είναι σφαιρικές, παρέχοντας έτσι το ελάχιστο εμβαδόν για σταθερό όγκο. Αυτή η διαμοριακή δύναμη ονομάζεται επιφανειακή τάση και είναι υπεύθυνη για το σχήμα των υγρών σταγονιδίων. Στην πράξη, εξωτερικές δυνάμεις όπως για παράδειγμα η βαρύτητα, παραμορφώνουν το σταγονίδιο. Συνεπώς, η γωνία επαφής καθορίζεται από ένα συνδυασμό της επιφανειακής τάσης και των εξωτερικών αυτών δυνάμεων. Θεωρητικά, η γωνία επαφής αναμένεται να είναι χαρακτηριστική για ένα δεδομένο σύστημα υγρού-στερεού, που μελετώνται σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον (56). Στην πλειοψηφία τους, οι μετρήσεις γωνίας επαφής γίνονται με απεσταγμένο νερό σε ουδέτερο pH, ενώ σε ειδικές περιπτώσεις εξετάζονται και οι γωνίες επαφής σταγόνων νερού με διαφορετικά και ακραία pH (14) (57). Επιπλέον, σε συγκεκριμένες εφαρμογές μετρώνται και οι γωνίες επαφής σταγόνων αλκανίων αντί για νερού (58).

1.2.1 Μοντέλο Young

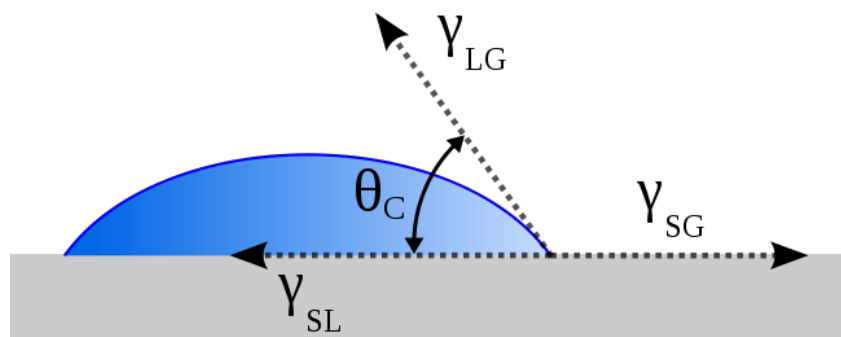
Το 1805, ο Thomas Young όρισε την γωνία επαφής θ , που σχηματίζει μία σταγόνα νερού πάνω σε μία επιφάνεια, ως προς την ανάλυση των δυνάμεων που ενεργούν για το υγρό σταγονίδιο αυτό, όταν αυτό στηρίζεται πάνω στην στερεή επιφάνεια και περιβάλλεται από ένα αέριο (58). Όπως περιγράφεται, η γωνία επαφής μιας υγρής σταγόνας σε μια ιδανική, επίπεδη και αδρανή στερεά επιφάνεια ορίζεται από τη μηχανική ισορροπία της σταγόνας, όταν αυτή βρίσκεται υπό την δράση τριών επιφανειακών τάσεων: τις επιφανειακές τάσεις υγρού-αερίου, στερεού-αερίου και στερεού-υγρού:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos\theta \quad (1)$$

Όπου:

- γ_{sg} η διεπιφανειακή τάση μεταξύ στερεού και αερίου
- γ_{sl} η διεπιφανειακή τάση μεταξύ στερεού και υγρού
- γ_{lg} η διεπιφανειακή τάση μεταξύ υγρού και αερίου

Η Εξίσωση (1) αναφέρεται συνήθως ως εξίσωση Young, με την γωνία θ να ονομάζεται γωνία επαφής Young. Η γωνία επαφής θ μπορεί να μετρηθεί χρησιμοποιώντας ένα γωνιόμετρο γωνίας επαφής. Η εξίσωση Young συνδέει την εγγενή γωνία επαφής θ με τις επιφανειακές τάσεις, ωστόσο οι πραγματικές επιφάνειες συνήθως ποικίλλουν όσον αφορά τις επιφανειακές ιδιότητές τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι γωνίες επαφής να μην μπορούν να εξηγηθούν πλήρως από την εξίσωση Young σε αρκετές περιπτώσεις, καθώς οι πραγματικές επιφάνειες δεν είναι ιδανικές στην πράξη. Για τον λόγο αυτό, προτάθηκαν εναλλακτικά μοντέλα, όπως το μοντέλο Wenzel και το μοντέλο των Cassie-Baxter.



Σχήμα 1.4: Διεπιφανειακές τάσεις και γωνία επαφής μίας σταγόνας υγρού πάνω σε μία επιφάνεια στερεού. (Jorris Gillis 2006)

1.2.2 Μοντέλο Wenzel

Το 1936, ο Robert N. Wenzel πρότεινε μια εξίσωση, η οποία σχετίζει την γωνία επαφής με την τραχύτητα της επιφάνειας και την επιφανειακή ενέργεια (53) (59). Καθόρισε ότι όταν το υγρό είναι σε στενή επαφή με μια μικροσκοπική δομή της επιφάνειας, η γωνία θ μετατρέπεται στην γωνία επαφής Wenzel θ_w^* όπως παρουσιάζεται παρακάτω:

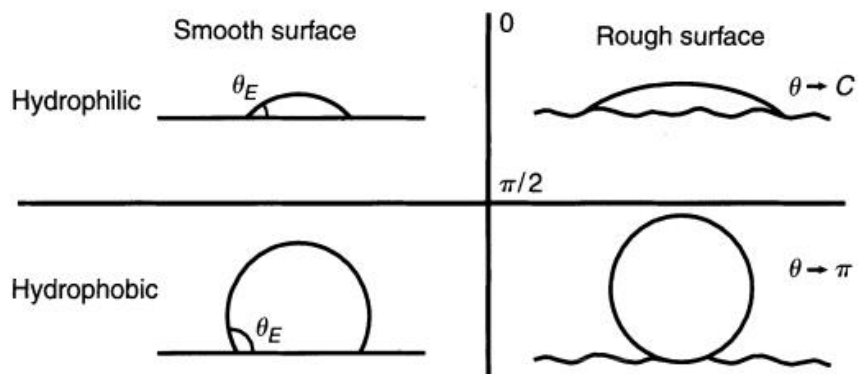
$$\cos\theta_w^* = r \cdot \cos\theta \quad (2)$$

όπου το r είναι ο λόγος της πραγματικής περιοχής επαφής ως προς προβαλλόμενη περιοχή (53), ο οποίος αναφέρεται και αλλιώς ως «συντελεστής τραχύτητας» (πραγματική επιφάνεια ως προς την γεωμετρική επιφάνεια). Έτσι η εξίσωση του Young μετατρέπεται στην παρακάτω, γνωστή και ως εξίσωση Wenzel:

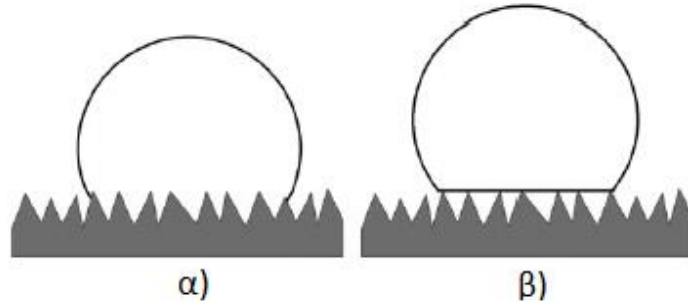
$$r(\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) = \gamma_{lg} \cdot \cos\theta_w^* \quad (3)$$

Η εξίσωση Wenzel δείχνει ότι μία μικρο-δομημένη επιφάνεια ενισχύει την φυσική επιφανειακή τάση του ρευστού πάνω σε αυτήν. Καθώς μία υδρόφοβη επιφάνεια είναι οποιαδήποτε επιφάνεια έχει γωνία επαφής μεγαλύτερη από 90° , συμπεραίνεται από το μοντέλο του Wenzel ότι αυτή γίνεται πιο υδρόφοβη όταν αυξηθεί η μικροδομή της. Ως αποτέλεσμα, η καινούργια γωνία επαφής της επιφάνειας γίνεται μεγαλύτερη από την αρχική (Σχήμα 1.5, κάτω).

Αντιθέτως το μοντέλο Wenzel προτείνει ότι μια υδρόφιλη επιφάνεια, η οποία έχει μία αρχική γωνία επαφής μικρότερη των 90° (Σχήμα 1.5, πάνω), γίνεται ακόμα πιο υδρόφιλη όταν αυξηθεί η μικροδομή της, με αποτέλεσμα η νέα γωνία επαφής της να μειωθεί (60) (61).



Σχήμα 1.5: Τροποποίηση διαβροχής μέσω μεταβολής της τραχύτητας. Λείες επιφάνειες (αριστερά) και επιφάνειες με αυξημένη τραχύτητα (δεξιά). Τα υδρόφιλα υποστρώματα γίνονται ακόμα πιο υδρόφιλα (πάνω), ενώ τα υδρόφοβα τείνουν προς υπερ-υδρόφοβη συμπεριφορά (κάτω). (de Gennes 2004)



Σχήμα 1.6: Μοντέλα διαβροχής: (α) ομοιογενής διαβροχή, μοντέλο Wenzel; (β) ετερογενής διαβροχή, μοντέλο Cassie-Baxter. (Yan 2011)

Στο μοντέλο Wenzel θεωρείται ότι η μάζα του νερού εισχωρεί στις εσοχές και τον ενδιάμεσο χώρο μεταξύ των μικροδομών που υπάρχουν στην επιφάνεια του στερεού λόγω της τραχύτητας αυτού. Ως αποτέλεσμα, η εξίσωση Wenzel σχετίζεται με την ομοιογενή διαβροχή (Σχήμα 1.6, (α)). Αντιθέτως, το μοντέλο των Cassie-Baxter αντιστοιχεί στην ετερογενή διαβροχή (Σχήμα 1.6, (β)), όπου η μάζα νερού δεν εισχωρεί στην επιφανειακή δομή, χάρις στον αέρα που είναι παγιδευμένος στις εσοχές αυτής. Στην ετερογενή διαβροχή, η υγρή μάζα έρχεται σε επαφή μόνο με την κορυφή των μικροδομών της επιφάνειας, με το κομμάτι αυτό της επαφής να συμβολίζεται με φ_s (54) (62). Το φ_s είναι η αναλογία της διεπιφάνειας στερεού-υγρού σε σχέση με την συνολική επιφάνεια των διεπιφανειών στερεού-υγρού και υγρού-αερίου.

1.2.3 Μοντέλο Cassie-Baxter

Το 1944, οι Cassie και Baxter διαπίστωσαν ότι σε περιπτώσεις που το υγρό δεν εισέρχεται στους πόρους της επιφάνειας και βρίσκεται σε επαφή μόνο με τις κορυφές των μικροδομών που προεξέχουν πάνω σε αυτή, τότε επικρατεί ετερογενής διαβροχή της επιφάνειας, και η γωνία επαφής θ αλλάζει και μετατρέπεται στην γωνία θ_{CB}^* βάσει της εξίσωσης:

$$\cos\theta_{CB}^* = \varphi_s(\cos\theta + 1) - 1 \quad (4)$$

όπου φ_s είναι το κλάσμα της περιοχής του στερεού που αγγίζει το υγρό σε σχέση με όλη την επιφάνεια (54).

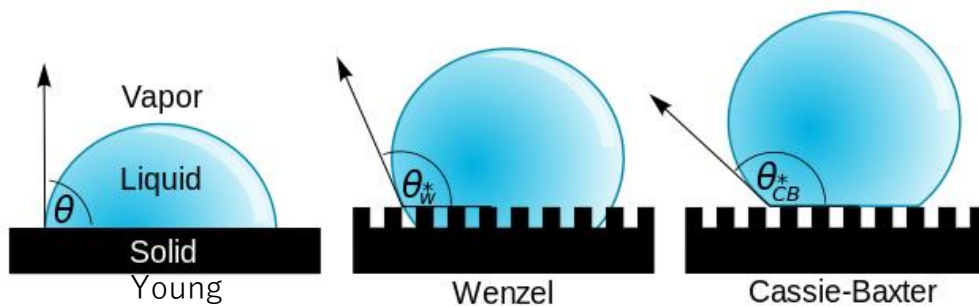
Επιπλέον, αν συμπεριληφθεί και ο όρος r_f , ο οποίος όπως αναφέρθηκε προηγουμένως είναι ο συντελεστής τραχύτητας και υπολογίζεται ως ο λόγος της πραγματικής περιοχής επαφής ως προς την προβαλλόμενη περιοχή, τότε η εξίσωση (4) γράφεται ως εξής:

$$\cos\theta_{CB}^* = r_f \varphi_s (\cos\theta + 1) - 1 \quad (5)$$

Η εξίσωση (5) αποτελεί την εξίσωση Cassie-Baxter. Σημειώνεται ότι όταν για τους συντελεστές αυτούς ισχύει $r_f = r$, και $\varphi_s = 1$, τότε η εξίσωση Cassie-Baxter μετατρέπεται στην εξίσωση Wenzel. Η εξίσωση (5) ερμηνεύει καλύτερα την ιεραρχική επιφανειακή δόμηση και την ύπαρξη τραχύτητας, δύο πράγματα που είναι μορφολογικά πιο ρεαλιστικά όσον αφορά τις υπερ-υδρόφοβες επιφάνειες (63) (64). Με την εξίσωση των Cassie-Baxter συμπεραίνεται ότι τόσο η επιφανειακή τραχύτητα, όσο και η μορφολογία της επιφάνειας παίζουν σημαντικό ρόλο στην γωνία επαφής και τον τύπο διαβροχής της επιφάνειας.

Όταν το υγρό βρίσκεται στην κατάσταση που περιγράφεται από το μοντέλο Cassie-Baxter, είναι πιο ευκίνητο από την κατάσταση του μοντέλου Wenzel. Επιπλέον, είναι δυνατόν να προβλεφθεί αν θα επικρατήσει η κατάσταση Wenzel ή Cassie-Baxter, υπολογίζοντας τη νέα γωνία επαφής θ^* και με τις δύο εξισώσεις. Η σχέση η οποία προβλέπει την μικρότερη νέα γωνία επαφής θ^* , είναι η κατάσταση που έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να επικρατήσει.

Επιπλέον, ένα νέο κριτήριο για την εναλλαγή μεταξύ των καταστάσεων Wenzel και Cassie-Baxter έχει αναπτυχθεί, βασιζόμενο στην τραχύτητα της εκάστοτε υδρόφοβης επιφάνειας και της επιφανειακής ενέργειας (65). Το συγκεκριμένο κριτήριο βασίζεται στην ικανότητα των τραχών επιφανειών να παγιδεύουν αέρα κάτω από σταγονίδια του υγρού. Όταν ένα σταγονίδιο ακουμπά σε μια στερεή επιφάνεια και περιβάλλεται από ένα αέριο, σχηματίζει μία χαρακτηριστική γωνίας επαφής. Σε περίπτωση που η στερεή επιφάνεια εμφανίζει μεγάλη τραχύτητα, και το υγρό είναι σε στενή επαφή με αυτή, εισχωρώντας στην μικροδομή, τότε βρίσκεται στην κατάσταση του μοντέλου Wenzel (Σχήμα 1.7, μέση). Εάν το υγρό στηρίζεται στις κορυφές των εξογκωμάτων των μικροδομών και δεν εισχωρεί ανάμεσά τους χάρις στον παγιδευμένο αέρα, τότε βρίσκεται στην κατάσταση του μοντέλου Cassie-Baxter (Σχήμα 1.7, δεξιά). Το συγκεκριμένο κριτήριο εφαρμόζεται μόνο για ορισμένους συνδυασμούς τραχύτητας και επιφανειακής ενέργειας.



Σχήμα 1.7: Σχηματική απεικόνιση των μοντέλων Young, Wenzel και Cassie-Baxter. (Vladsinger 2014)

Σε μαθηματικούς όρους, για να υφίσταται η κατάσταση Cassie-Baxter, η ακόλουθη ανισότητα πρέπει να είναι αληθής (62):

$$\cos\theta > \frac{(\varphi-1)}{r-\varphi} \quad (6)$$

Αντίστοιχα, τα κριτήρια και οι προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούνται, για να υφίσταται η κατάσταση Cassie-Baxter, είναι ως ακολούθως:

- Οι τάσεις/δυνάμεις στα σημεία επαφής πρέπει να ξεπερνούν τις δυνάμεις του σώματος, όταν το βάρος της σταγόνας δεν υποστηρίζεται από την στερεή επιφάνεια
- Οι μικροδομές πρέπει να είναι αρκετά ψηλές ώστε να αποτρέπουν το υγρό από το να αγγίξει τη βάση των μικροδομών της επιφάνειας (66).

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, η εξίσωση του Young βασίζεται στην διαβροχή ιδανικών και λείων επιφανειών. Αντιθέτως, η εξίσωση Wenzel ισχύει σε περιπτώσεις όπου η διαβροχή είναι ομοιογενής, ενώ η εξίσωση Cassie-Baxter εφαρμόζεται στις περιπτώσεις ετερογενούς διαβροχής και σε επιφάνειες με ιεραρχικές δομές.

1.3 Γωνία υστέρησης και κύλισης

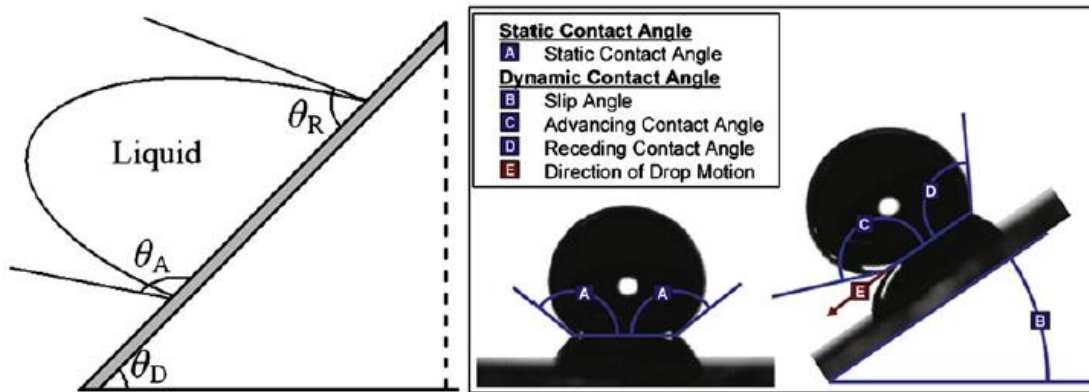
Η γωνία επαφής είναι ένα μέτρο της στατικής υδροφοβικότητας. Αντιθέτως, η γωνίες κύλισης, υστέρησης και ολίσθησης, είναι δυναμικές. Για να χαρακτηριστεί μία επιφάνεια ως υπερ-υδρόφοβη, είναι σημαντικό να μετρηθούν τόσο η στατική γωνία επαφής, όσο και η γωνία επαφής κύλισης και υστέρησης. Οι παράγοντες αυτοί είναι σημαντικοί για την διαπίστωση ύπαρξης μίας σταθερής και ομοιόμορφα υπερ-υδρόφοβης κατάστασης πάνω στην εκάστοτε επιφάνεια.

Για να χαρακτηριστεί μία υπερ-υδρόφοβη κατάσταση ως σταθερή, πρέπει η στατική γωνία επαφής να είναι όσο το δυνατό μεγαλύτερη, ενώ η γωνία επαφής κύλισης και υστέρησης όσο το δυνατό μικρότερη, σε ολόκληρη την επιφάνεια. Όταν δεν επικρατεί η σταθερή αυτή κατάσταση, η διαβροχή της επιφάνειας αλλάζει τοπικά.

1.3.1 Γωνία υστέρησης

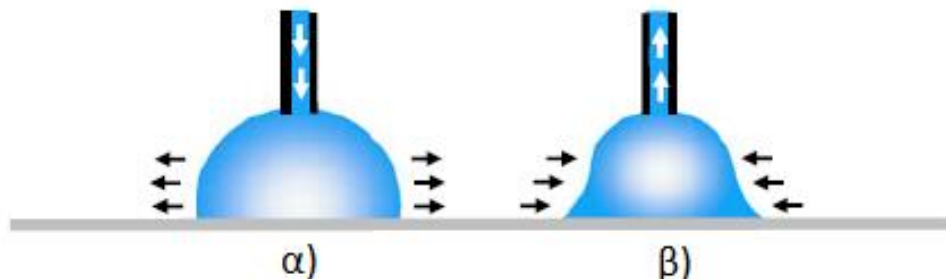
Η γωνία επαφής υστέρησης μπορεί να μετρηθεί από την διαφορά μεταξύ της γωνίας προώθησης και της γωνίας υποχώρησης της σταγόνας, όταν το υπόστρωμα βρίσκεται υπό κλίση (Σχήμα 1.8). Η κλίση του υποστρώματος συμβολίζεται με την γωνία θ_D και ονομάζεται

γωνία κλίσης ή γωνία κύλισης (slip ή sliding angle) (67) (68). Η γωνία προώθησης είναι η γωνία που σχηματίζεται στην χαμηλότερη πλευρά της σταγόνας, όταν το υπόστρωμα βρίσκεται υπό κλίση, και συμβολίζεται με θ_A (advancing contact angle). Αντιθέτως η γωνία υποχώρησης είναι εκείνη που σχηματίζεται στην υψηλότερη πλευρά της σταγόνας, και συμβολίζεται με θ_R (receding contact angle). Οι δύο αυτές γωνίες παραμένουν σταθερές κατά την ολίσθηση της σταγόνας πάνω στην επιφάνεια, για ομοιόμορφες επιφάνειες.



Σχήμα 1.8: Σχηματική απεικόνιση της γωνία επαφής υστέρησης, με τις αντίστοιχες γωνίες κύλισης, προώθησης και υποχώρησης. (Yan 2011, Long 2009)

Ένας δεύτερος τρόπος μέτρησης της γωνίας επαφής υστέρησης είναι με την χρήση πιπέτας (Σχήμα 1.9). Πιο συγκεκριμένα, όταν μια σταγόνα υγρού εγχέεται με μία πιπέτα πάνω σε ένα στερεό, το υγρό σχηματίζει μία γωνία επαφής. Καθώς η πιπέτα εγχέει περισσότερο υγρό, το σταγονίδιο αυξάνεται σε όγκο, και η γωνία επαφής αυξάνεται επίσης, αλλά όριο των τριών φάσεων της παραμένει ακίνητο. Με έγχυση όλο και περισσότερου υγρού, το τριφασικό όριο παραμένει ακίνητο, μέχρι να αυξηθεί ξαφνικά. Αντίστοιχα, με άντληση υγρού από το σταγονίδιο, ο όγκος του σταγονιδίου και η τιμή της γωνίας επαφής μειώνονται, ενώ η περιοχή επαφής παραμένει σταθερή. Τα όρια των τριών φάσεων της παραμένουν σταθερά, μέχρις ότου να υποχωρήσουν ξαφνικά προς τα μέσα, έπειτα από άντληση του μεγαλύτερου όγκου της σταγόνας. Στον συγκεκριμένο τρόπο μέτρησης, η γωνία προώθησης είναι η γωνία επαφής της σταγόνας αμέσως πριν από την αύξηση της τριφασικής περιοχής επαφής. Αντίστοιχα, η γωνία υποχώρησης είναι η γωνία επαφής αμέσως πριν την υποχώρηση των ορίων. Η γωνία επαφής υστέρησης λαμβάνεται και με αυτόν τον τρόπο ως η διαφορά μεταξύ των με θ_A και θ_D γωνιών.

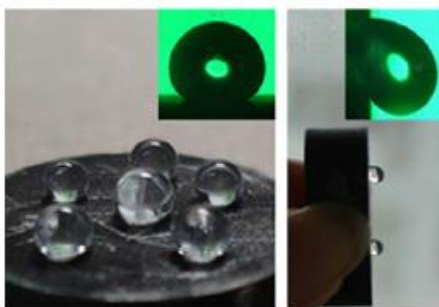


Σχήμα 1.9: Γωνίες επαφής προώθησης (α) και υποχώρησης (β), για μετρήσεις γωνίας επαφής υστέρησης με χρήση μικροπιπέτας. (Yuan 2013)

Η γωνία επαφής υστέρησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να χαρακτηρίσει την επιφάνεια ως προς την ετερογένεια, την τραχύτητα, και την κινητικότητα. Οι επιφάνειες οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλη επιφανειακή ετερογένεια, εμποδίζουν την μετατόπιση των ορίων της τριφασικής γραμμής και εμφανίζουν μεγάλη γωνία υστέρησης. Στις επιφάνειες αυτές η υδρόφοβη και υπερ-υδρόφοβη κατάσταση, και αντίστοιχα η χαμηλή διαβροχή, είναι λιγότερο σταθερή (69) (70). Συνεπώς όσο πιο σταθερό μένει το όριο των τριών φάσεων, χωρίς να μετακινείται, τόσο μεγαλύτερη η επιφανειακή ετερογένεια (71).

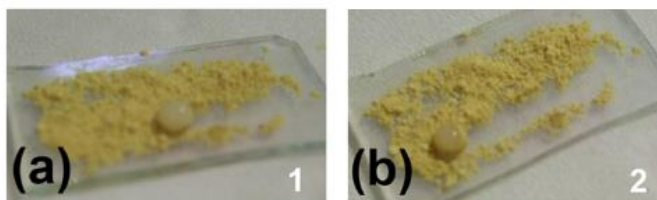
1.3.2 Γωνία κύλισης

Η γωνία κύλισης είναι άλλο ένα δυναμικό μέτρο της υδροφοβικότητας, το οποίο μετράται με την εναπόθεση σταγόνας πάνω σε μια επιφάνεια και τη σταδιακή περιστροφή του υποστρώματος ώστε να βρίσκεται υπό κλίση. Το στερεό περιστρέφεται μέχρι η σταγόνα να αρχίζει να ολισθαίνει πάνω στην επιφάνειά του. Σε γενικές γραμμές, τα υγρά που βρίσκονται σε κατάσταση Cassie-Baxter εμφανίζουν χαμηλότερες γωνίες ολίσθησης και υστέρησης από εκείνα που χαρακτηρίζονται από την κατάσταση του μοντέλου Wenzel. Επιπλέον, όταν η γωνία κύλισης είναι μικρότερη των 10° , τότε η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υπερ-υδρόφοβη.



Σχήμα 1.10: Συγκράτηση σταγόνας για μεγάλη γωνία κύλισης (κλίση υποστρώματος: 90°). Παράδειγμα αυξημένης συνάφειας υδρόφοβων επιφανειών (rose petal effect). (Guo 2007)

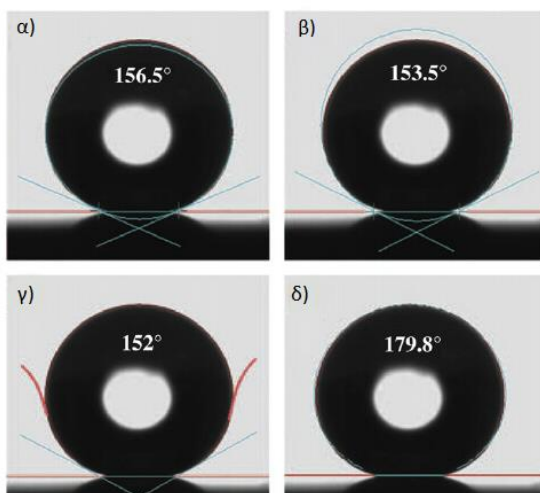
Η γωνία κύλισης σχετίζεται άμεσα με την συνάφεια μεταξύ επιφάνειας και νερού. Για μεγάλες γωνίες κύλισης η συνάφεια είναι εξίσου μεγάλη, και η μάζα του νερού συγκρατείται πάνω στην επιφάνεια ακόμα και για μία γωνία 90° (Σχήμα 1.10). Αντιθέτως όταν το νερό κυλάει εύκολα επάνω στην επιφάνεια, τότε η γωνία κύλισης είναι μικρή και η συνάφεια εξίσου χαμηλή (Σχήμα 1.11).



Σχήμα 1.11: Υδρόφοβη επικάλυψη γυαλιού με χαμηλή συνάφεια, που οδηγεί σε αυτό-καθαρισμό της επιφάνειας: (a) κύλιση υπό μικρή κλίση; (b) κύλιση υπό μεγαλύτερη κλίση. (Huang 2015)

1.4 Μέθοδοι μέτρησης γωνίας επαφής

Η γωνία επαφής μπορεί να μετρηθεί με μία διάφορα μοντέλα μέτρησης που έχουν προταθεί κατά καιρούς (67). Τα πιο γνωστά από αυτά είναι το μοντέλο της έλλειψης, του κύκλου, της εφαπτομένης και το μοντέλο Laplace-Young. Αναλόγως με το μοντέλο, η μετρούμενη γωνία επαφής ενδέχεται να λάβει διαφορετικές τιμές. Για τον λόγο αυτό θα πρέπει πάντα να αναφέρεται το μοντέλο μέτρησης που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 1.12: Μοντέλα μέτρησης γωνίας επαφής: (α) Μοντέλο έλλειψης; (β) μοντέλο κύκλου; (γ) μοντέλο εφαπτομένης; (δ) μοντέλο Laplace-Young. (Zhang 2008)

Στην παρούσα εργασία, η μέτρηση της γωνίας επαφής γίνεται με το μοντέλο Laplace-Young (αλλιώς και «sessile drop model»), με χρήση του ανοιχτού λογισμικού ImageJ.

Κεφάλαιο 2 : Βιομίμηση

Η βιομιμητική ή αλλιώς και «βιομίμηση», είναι η μίμηση φαινομένων, συστημάτων, και στοιχείων της φύσης με σκοπό την επίλυση σύνθετων ανθρωπίνων προβλημάτων. (72) Ένας στενά σχετικός τομέας με την βιομιμητική είναι η βιονική.

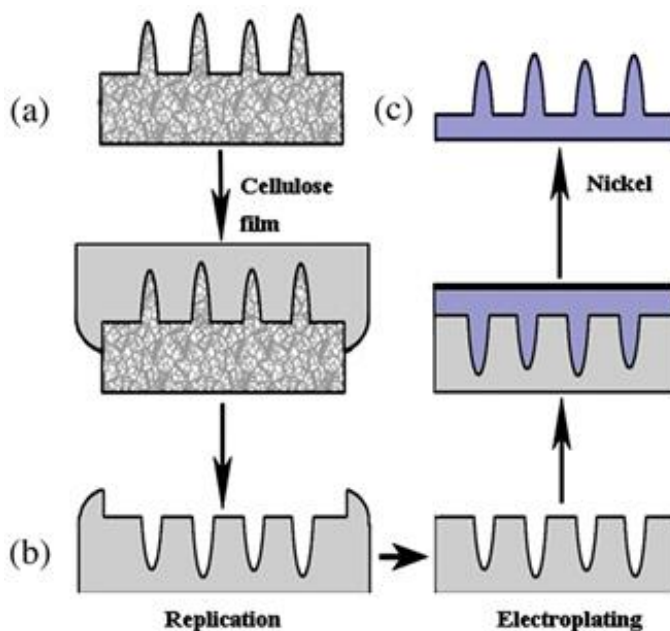
Με την πάροδο του χρόνου, οι ζωντανοί οργανισμοί ανέπτυξαν μέσω της φυσικής επιλογής καλά προσαρμοσμένες δομές και υλικά, ανάλογα με το περιβάλλον και τις ανάγκες τους. Η βιομιμητική έχει δώσει αφορμή σε νέες τεχνολογίες να εμπνευστούν από την φύση λύσεις διαφόρων προβλημάτων, τόσο στον μακρόκοσμο, όσο και στον μικρόκοσμο ή την νανοκλίμακα. Χάρης στην έμπνευση αυτή έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες και υλικά με ικανότητες αυτο-ίασης, αυξημένη αντοχή σε περιβαλλοντική έκθεση, υδροφοβικότητα, αυτο-συναρμολόγηση, και αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας.

Συγκεκριμένα, ως βιομιμητικές επιφάνειες χαρακτηρίζονται οι επιφάνειες εκείνες, οι οποίες μιμούνται την επιφανειακή δομή ή τις επιφανειακές ιδιότητες ενός βιολογικού δείγματος. Παράδειγμα βιολογικών δειγμάτων που μελετώνται και χρησιμοποιούνται ως έμπνευση για την δημιουργία κατάλληλων επιφανειών για εφαρμογές χαμηλής διαβρεξιμότητας, λόγω των υδρόφοβων και υπερ-υδρόφοβων ιδιοτήτων τους, είναι τα φύλλα λωτού, τα πέταλα ρόδων, το δέρμα φιδιών, τα φτερά εντόμων όπως πεταλουδών, καθώς και μία σειρά από άλλες επιφάνειες όπως τα πέλματα γκέκο (11) (13) (17).

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενες ενότητες, οι εξισώσεις Wenzel και Cassie-Baxter επιβεβαιώνουν ότι η ύπαρξη κατάλληλης επιφανειακής τραχύτητας και μορφολογίας παίζουν σημαντικό ρόλο στην προώθηση και επίτευξη υψηλών γωνιών επαφής. Βάσει αυτού, και έπειτα από την διαπίστωση ότι τα φύλλα του λωτού αποτελούν μία φυσική επιφάνεια που απωθεί πλήρως το νερό χάρις στην επιφανειακή τους τραχύτητα, άρχισε η έρευνα για την μελέτη, κατανόηση και αναπαραγωγή τέτοιων επιφανειών, εμπνευσμένων από την φύση. Η έρευνα φυσικών επιφανειών με πολύπλοκες επιφανειακές δομές και τραχύτητες αυξήθηκε τα τελευταία χρόνια, με τις μελέτες να αρχίζουν από τις επιφάνειες φυτών, και να επεκτείνονται επιπλέον σε επιφάνειες εντόμων και ζώων.

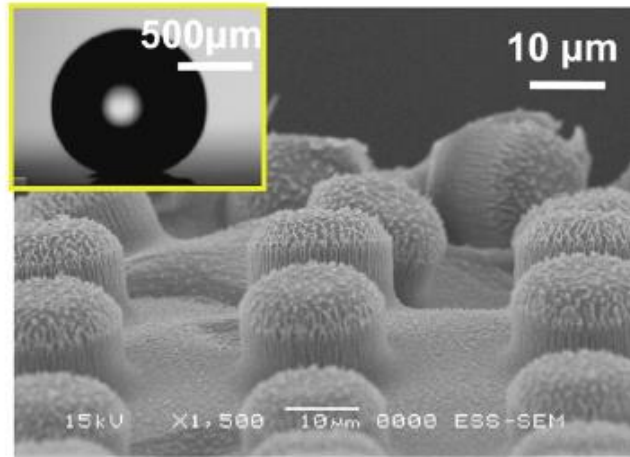
Η αναπαραγωγή τέτοιων βιομιμητικών επιφανειών είναι εφικτή με αρκετές μεθόδους (73) (74) (75) (76). Βασική προϋπόθεση ώστε να χαρακτηριστεί μία επιφάνεια ως βιομιμητική, είναι

να έχει αποτυπώσει έως έναν βαθμό την δομή του αρχικού βιολογικού δείγματος ή να μιμείται με ανάλογο τρόπο την επιφανειακή δομή του δείγματος αυτού. Στην πρώτη περίπτωση, χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι αποτύπωσης, οι οποίες αναπαράγουν την μορφή του βιολογικού δείγματος σε ένα αντίγραφο. Στις μεθόδους αυτές συμπεριλαμβάνονται η λιθογραφία, η χρήση υλικών αποτύπωσης και η επεξεργασία πλάσματος. Οι πρώτες δύο μέθοδοι απαιτούν την χρήση του αρχικού βιολογικού δείγματος, και μίας ρεπλικας αυτού. Στην περίπτωση των υλικών αποτύπωσης, η διαδικασία περιλαμβάνει την επίστρωση της επιφάνειας του αρχικού βιολογικού δείγματος με το υλικό αποτύπωσης, το οποίο στην συνέχεια αναπαράγει την επιφανειακή δομή του αρχικού δείγματος πάνω σε μία αρνητική ρεπλικά, παράγοντας με τον τρόπο αυτό ένα καλούπι. Τέτοια υλικά αποτύπωσης που χρησιμοποιούνται συχνά στην βιβλιογραφία είναι η οξική κυτταρίνη (24) (23) και οι μεμβράνες PDMS (77), ενώ μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και μέταλλα, όπως για παράδειγμα χρυσός και νικέλιο (78).



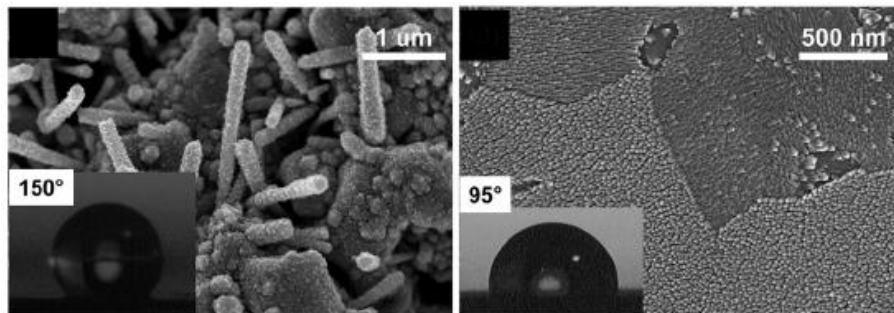
Σχήμα 2.13: Αναπαραγωγή επιφάνειας βιολογικού δείγματος με χρήση γέλης αποτύπωσης οξικής κυτταρίνης: (a) Αρχικό βιολογικό δείγμα; (b) Καλούπι κυτταρίνης; (c) Προϊόν νικελίου. (Wang 2008)

Στην περίπτωση της λιθογραφίας, μία σειρά από τεχνικές έχουν εφαρμοστεί κατά καιρούς για τον σκοπό αυτό, όπως φωτολιθογραφία (οπτική λιθογραφία) (79) (80) (68) (81) (82), ήπια λιθογραφία (83) (84) (85) (86) (87) (88), λιθογραφία νανο-αποτύπωσης (78) (89), και λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων, ακτίνων X και κολλοιδών (90) (91) (92) (93). Στις μεθόδους αυτές, η δομή του αρχικού δείγματος αντιγράφεται και αναπαράγεται σε μία θετική ρεπλικά, με την χρήση φωτοευαίσθητων υλικών, ελαστομερών με μικρο-νανο δομές, ή με δέσμης ηλεκτρονίων και των ακτίνων X για την εγχάραξη συγκεκριμένων δομών.



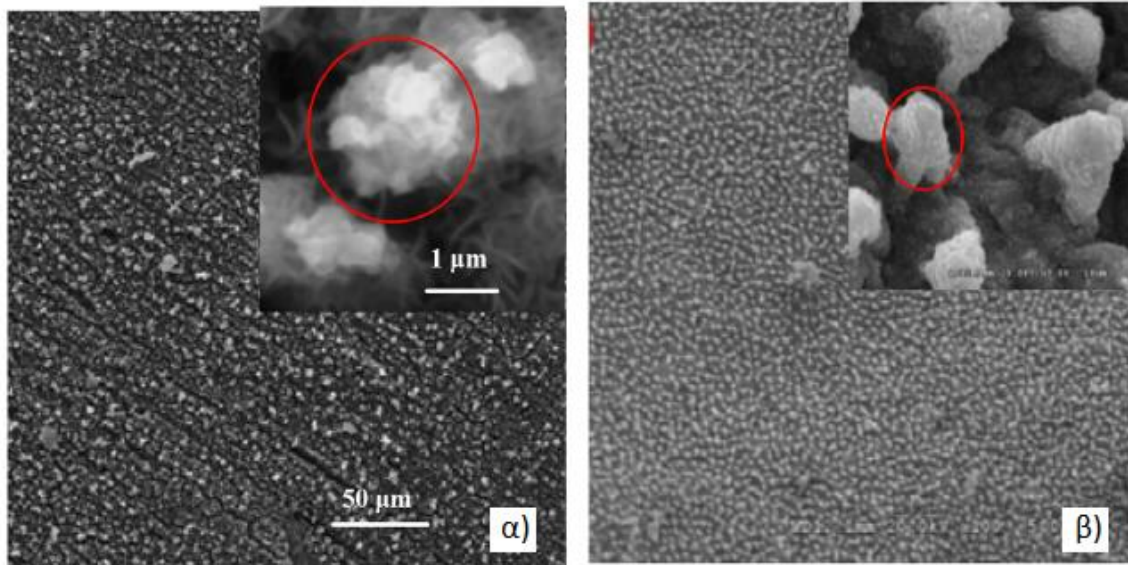
Σχήμα 2.14: Εικόνα SEM υπερ-υδρόφοβης επιφάνειας, με ιεραρχικές μικρο/νανο δομές, η οποία παράχθηκε με χρήση λιθογραφίας και τεχνικής RIE (reactive ion etching). (Cheng 2009)

Στην περίπτωση των τεχνικών επεξεργασίας πλάσματος, μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για δημιουργία υδρόφοβων και υπερ-υδρόφοβων επιφανειών είναι η μέθοδος πλάσματος αργού (94), πλάσματος μικροκυμάτων μεγάλης πυκνότητας (95), πολυμερισμού πλάσματος (96) (97) (98), ηλεκτροσπρέι πλάσματος (99) και χημικής εναπόθεσης ατμών βελτιωμένη με πλάσμα (100) (Σχήμα 2.15).



Σχήμα 2.15: Σύνθεση Ag/TiO_2 πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου, με χρήση χημικής εναπόθεσης ατμών βελτιωμένης με πλάσμα (PECVD), σε δύο διαφορετικές μεγεθύνσεις. (Borras 2008)

Επιπλέον οι βιομιμητικές επιφάνειες μπορούν να δημιουργηθούν και χωρίς την χρήση καλουπιού. Σε αυτήν την περίπτωση «χτίζονται» από την βάση τους, μέσω σχεδιασμού, ώστε να επιτευχθεί συγκεκριμένη επιφανειακή δόμηση και ιδιότητες, που θυμίζουν αυτές των αντίστοιχων βιολογικών δειγμάτων (Σχήμα 2.16). Παράδειγμα αποτελούν τα πειράματα των Chen et al., όπου μία υπερ-υδρόφοβη επιφάνεια δημιουργήθηκε με συνδυασμό πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) και αιθανόλης (101).



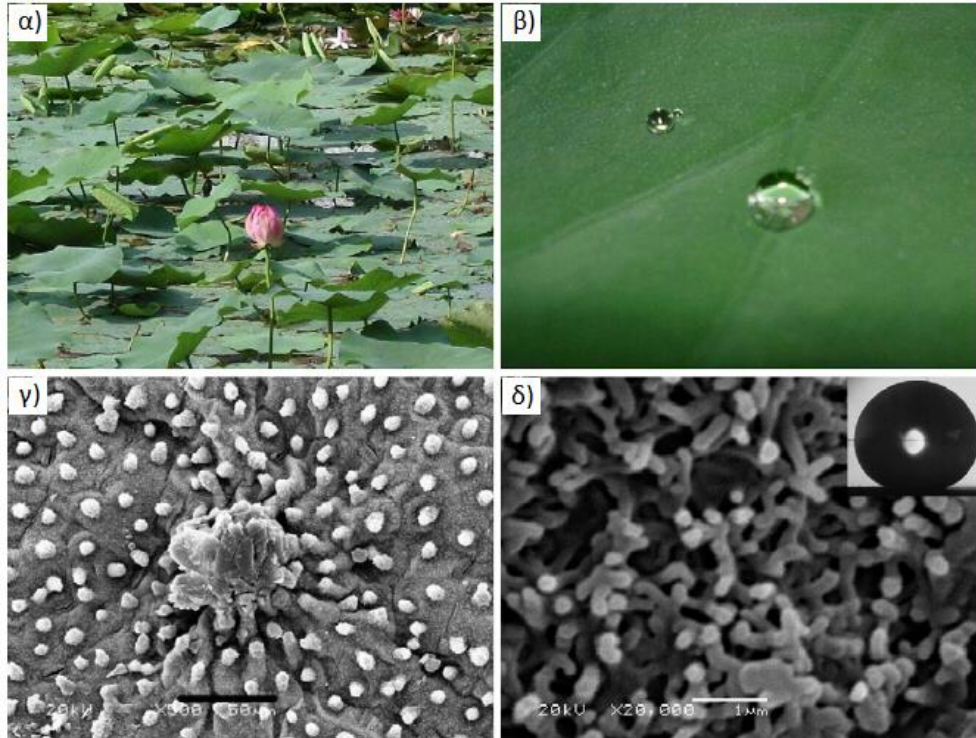
Σχήμα 2.16: Επιφάνεια χάλυβα, κατασκευασμένη μέσω εγχάραξης, ώστε η επιφανειακή της δομή να μοιάζει με αυτή των φύλλων του λωτού: (α) επιφάνεια δείγματος χάλυβα που παράχθηκε; (β) επιφάνεια φύλλου λωτού. (Yin 2016)

Επιπλέον, η ιεραρχική δόμηση νανοδομών πάνω σε μικροδομές, όπως αυτή απαντάται σε πολλαπλά βιολογικά δείγματα με υδροφοβικότητα, μπορεί να παραχθεί και με άλλες μεθόδους, όπως αυτο-οργάνωση, ηλεκτροχημική εναπόθεση, εναπόθεση layer-by-layer, etching, συναρμολόγηση κολλοιδών, διαχωρισμό φάσης και electrospinning.

2.1 Χαρακτηριστικές βιολογικές δομές

2.1.1 Λωτός (*Nelumbo nucifera*)

Ένα από τα πιο χαρακτηριστικά βιολογικά δείγματα προς βιομίμηση, για εφαρμογές χαμηλής διαβρεξιμότητας, αποτελούν τα φύλλα του λωτού. Ο λωτός θεωρείται ένα από τα ιερά φυτά του βουδισμού, και χρησιμοποιείται ως σύμβολο καθαρότητας σε πολλές άλλες θρησκείες. Ο συμβολισμός αυτός πηγάζει από την ικανότητα του λωτού να παραμένει καθαρός, χωρίς λάσπες και ακαθαρσίες, παρόλο που φυτρώνει και μεγαλώνει σε θολά και λασπώδη νερά. Αυτό το φαινόμενο αυτο-καθαρισμού που παρατηρείται σε φύλλα του λωτού, ονομάζεται «φαινόμενο του λωτού» (Lotus effect), και απεικονίζει έναν τρόπο που ανέπτυξε η φύση για την προστασία από ακαθαρσίες και παθογόνους οργανισμούς.



Σχήμα 2.17: (α) Φωτογραφία λωτού σε λίμνη; (β) Φωτογραφία σταγόνας νερού πάνω σε φύλλο λωτού; (γ) Εικόνα SEM επιφάνειας φύλλου λωτού; (δ) Εικόνα SEM σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. Γωνία επαφής στην ένθετη εικόνα είναι 161°. (Guo 2007)

Οι Barthlott και Neinhuis ήταν από τους πρώτους που μελέτησαν τις υπερ-υδρόφοβες επιφάνειες με έμπνευση την φύση (17) (102). Στις μελέτες τους, η επιφανειακή τραχύτητα χρησιμοποιήθηκε για να εξηγήσει την απώθηση του νερού από τις επιφάνειες των φυτών. Συγκεκριμένα για τον λωτό, η επιδερμίδα των φύλλων αναλύθηκε ως ένα σύνθετο υλικό, κατασκευασμένο από ένα δίκτυο κυτταρίνης και υδρόφοβων κεριών, με διάφορες ιεραρχικές δομήσεις (103), όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.17 (γ) και (δ). Βάσει των δομών αυτών, ισχυρίστηκε ότι η διαβροχή τέτοιων επιφανειών είναι ελάχιστη, χάρις στον αέρα που βρίσκεται παγιδευμένος στις εσοχές των δομών αυτών.

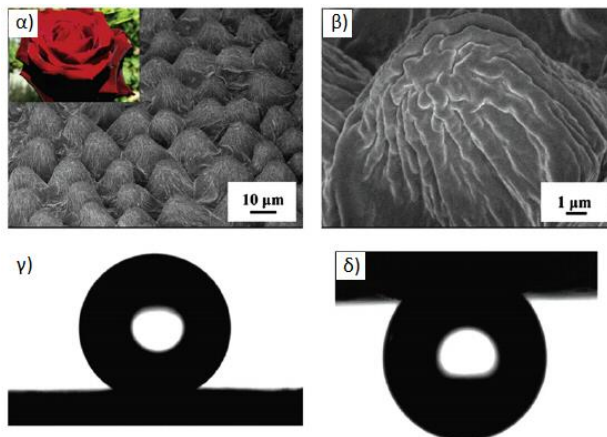
Τα φύλλα του φυτού αυτού παρουσιάζουν εξαιρετικά καλές υδροφοβικές ιδιότητες, με το φαινόμενο της υπερ-υδροφοβικότητας να παίρνει το όνομά τους. Η επιφανειακή δομή τους, η οποία τους προσδίδει τις ιδιότητες αυτές, αποτελείται από χαρακτηριστικά εξογκώματα και ομοιόμορφη δόμηση, χωρίς πολύπλοκες δομές, καθιστώντας την αποτύπωσή της εύκολη.

Πέραν από τα φύλλα του λωτού, υπάρχουν και άλλες φυσικές επιφάνειες που παρουσιάζουν υδροφοβικότητα και υπερ-υδροφοβικότητα όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Οι επιφάνειες αυτές παρουσιάζουν συχνά δομές διαφορετικές από αυτές των φύλλων του

λωτού, με τις πιο χαρακτηριστικές από αυτές να είναι τα τριχοειδή εξογκώματα των φύλλων της σαλβινίας (*Salvinia b.*) και άλλες δομές βιολογικών επιφανειών που θα παρουσιαστούν παρακάτω.

2.1.2 Τριαντάφυλλα

Ένα επιπλέον παράδειγμα υδρόφοβων φυσικών επιφανειών σε φυτά είναι τα πέταλα των τριαντάφυλλων. Τα πέταλα των λουλουδιών αυτών διαφοροποιούνται από τα φύλλα του λωτού ως εξής: το φαινόμενο του λωτού (Lotus effect) περιγράφει την πλήρη άπωση του νερού από την επιφάνεια, ενώ αντιθέτως το φαινόμενο του τριαντάφυλλου (rose petal effect) περιγράφει την συγκράτηση του νερού από την επιφάνεια των πετάλων. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται στα πέταλα του κόκκινου τριαντάφυλλου (*rosea Rehd*) (Σχήμα 2.18 (α)), και χαρακτηρίζεται από τον σχηματισμό μίας σφαιρικής σταγόνας νερού. Σε αντίθεση με τα φύλλα του λωτού, η μάζα του νερού δεν κυλάει από την επιφάνεια, αλλά παραμένει προσκολλημένη σε αυτήν, ακόμα και όταν το πέταλο βρίσκεται ανάποδα (104) (Σχήμα 2.18 (δ)).



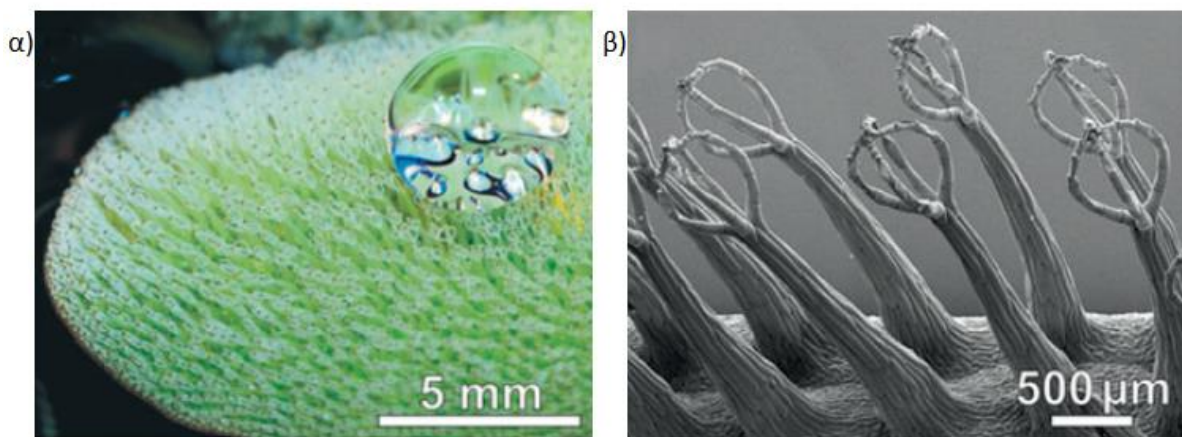
Σχήμα 2.18: Κόκκινο τριαντάφυλλο: (α) Φωτογραφία τριαντάφυλλου και εικόνα SEM της επιφάνειάς του; (β) Εικόνα SEM σε μεγαλύτερη μεγέθυνση; (γ) Γωνία επαφής (152°); (δ) Συγκράτηση σταγόνας ακόμα και για αναποδογυρισμένη επιφάνεια. (Feng 2008)

Το παραπάνω φαινόμενο συμβαίνει χάρις στην ξεχωριστή επιφανειακή δόμηση των πετάλων. Η μορφολογία τους παρουσιάζει μικρο-νανο δομές με μεγαλύτερη διάμετρο σε σχέση με αυτές των φύλλων του λωτού. Στην περίπτωση αυτή, το υγρό εισχωρεί στις μικροδομές, με αποτέλεσμα να συγκρατείται στην επιφάνεια, αλλά δεν εισχωρεί στις νανοδομές, οδηγώντας έτσι στην ύπαρξη υδροφοβικότητας.

2.1.3 Σαλβινία (*Salvinia b.*, *Salvinia m.*)

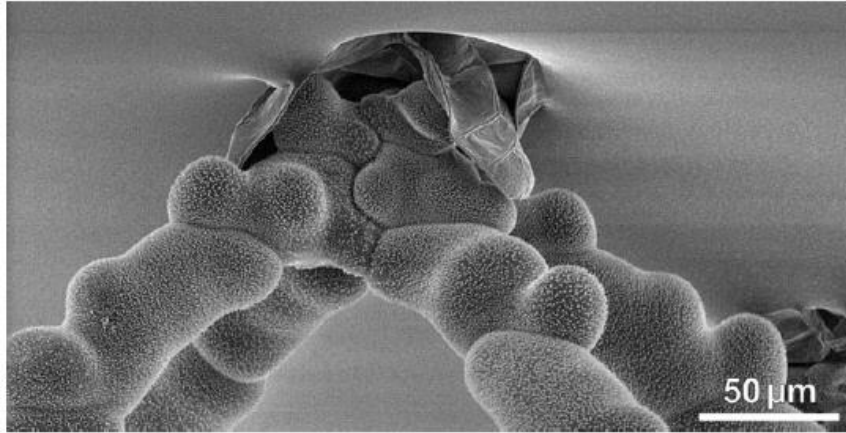
Άλλες βιολογικές επιφάνειες με υδρόφοβη και υπερ-υδρόφοβη συμπεριφορά αποτελούν τα φύλλα σαλβινίας (*Salvinia biloba*, *Salvinia molesta*) (102) (105) (106), με τη επιφάνειά τους να είναι καλυμμένη με πολλαπλές τριχοειδείς δομές (107) (108) (109).

Πιο συγκεκριμένα τέσσερις τέτοιες τριχοειδείς δομές ομαδοποιούνται και ανυψώνονται, σχηματίζοντας δομές με ύψος περίπου 2mm. Τα άκρα των τριχοειδών αυτών δομών ενώνονται, σχηματίζοντας μία δομή σχήματος αυγού (Σχήμα 2.19 (β)). Η επιφάνεια των δομών αυτών παρουσιάζει επιπλέον νανοτραχύτητα, η οποία δημιουργείται από τους κρυστάλλους ενός κήρου χαμηλής ενέργειας (Σχήμα 2.20).



Σχήμα 2.19: Φύλλο σαλβινίας (*Salvinia molesta*): (α) Φωτογραφία επιφάνειας φύλλου με σταγόνα νερού επάνω σε αυτήν; (β) Εικόνα SEM των χαρακτηριστικών δομών της επιφάνειας. (Barthlott 2010)

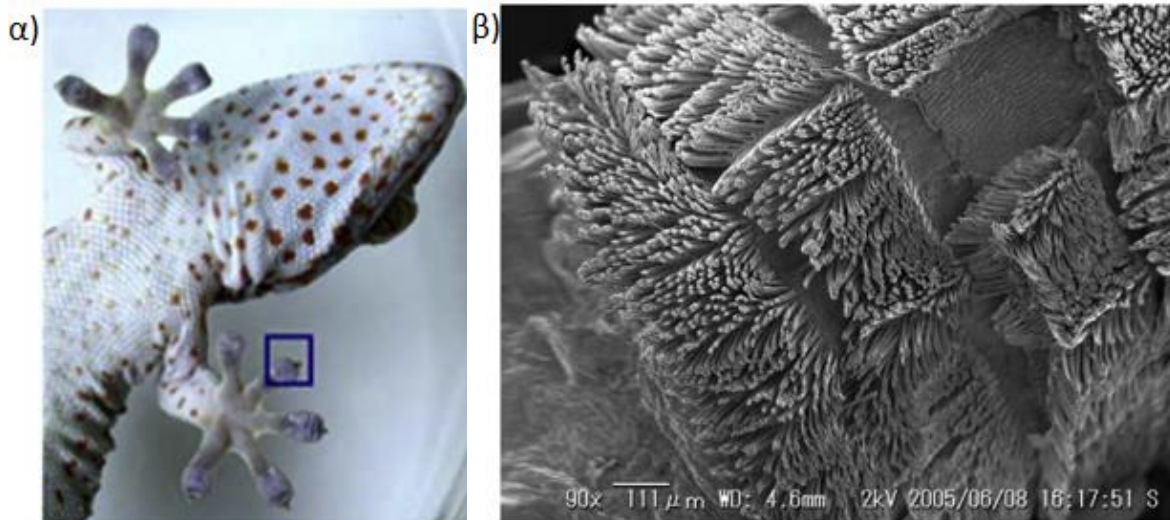
Παρόλα αυτά σημειώνεται ότι η επιφανειακή δομή της σαλβινίας δεν ενδείκνυται για την παραγωγή καλουπιών με υλικά αποτύπωσης. Το υλικό αποτύπωσης εισχωρεί μεν στις χαρακτηριστικές επιφανειακές δομές του φύλλου, αλλά μέρος της επιφανειακής δομής καταστρέφεται στην διαδικασία διαχωρισμού του καλουπιού από το αρχικό βιολογικό δείγμα. Ως αποτέλεσμα, το καλούπι δεν αποτυπώνει ικανοποιητικά την επιφανειακή δομή και μέρος των λεπτομερειών της επιφάνειας χάνεται μεταξύ των σταδίων της διαδικασίας αποτύπωσης.



Σχήμα 2.20: Μεγέθυνση των μικροδομών της σαλβινίας. Παρουσίαση νανοτραχύτητας στην επιφάνεια των μικροδομών. (Barthlott 2010)

2.1.4 Ερπετά

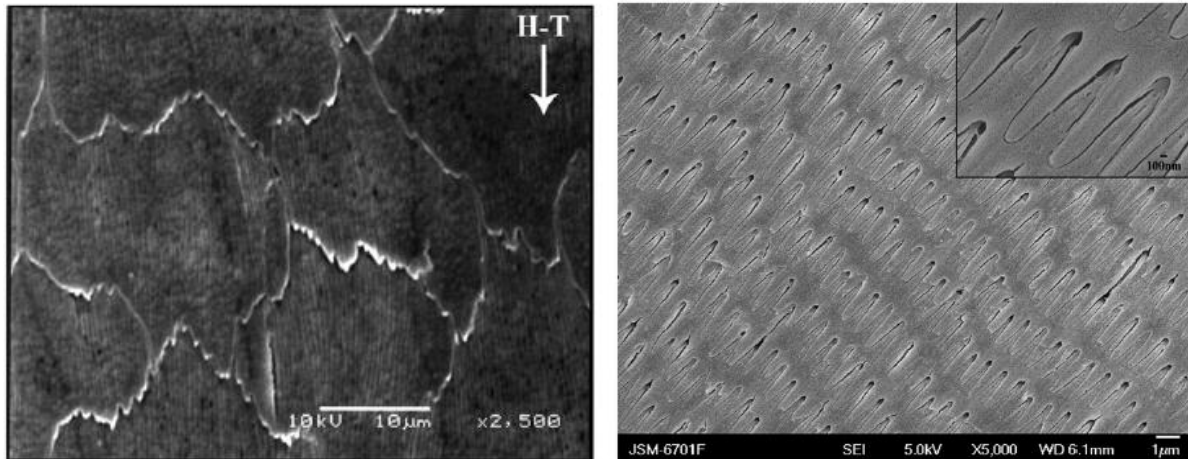
Υδρόφοβη συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και στην πανίδα. Τα πέλματα των γέκο αποτελούν ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων επιφανειών (110), με τριχοειδείς δομές κερατίνης να παρατηρούνται στην μορφολογία των πελμάτων τους (Σχήμα 2.21, (β)).



Σχήμα 2.21: (α) Φωτογραφία από πέλμα γέκο; (β) Εικόνα SEM του πέλματος. (Berengueres 2007)

Επιπλέον, υδρόφοβη συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και στο δέρμα φιδιών (23) (24). Η φυσική αυτή συμπεριφορά απώθησης του νερού οφείλεται στις χαρακτηριστικές φολιδωτές

δομές του δέρματος των φιδιών, οι οποίες βοηθούν στην μείωση της τριβής κατά την κίνησή τους (Σχήμα 2.22). Η ανάπτυξη των δομών αυτών αποδεικνύει την προσαρμογή των φυσικών οργανισμών στο περιβάλλον τους, ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες τους.

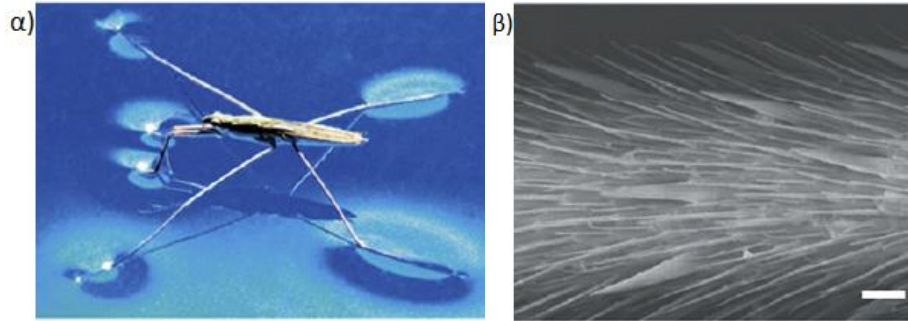


Σχήμα 2.22: Εικόνες SEM από δέρμα φιδιών. (Shafiei 2008, Wang 2008)

Στην περίπτωση του δέρματος των φιδιών έχει παρατηρηθεί επιπλέον η ιδιότητα των επιφανειών αυτών να παρουσιάζουν κύλιση του νερού προς την μία κατεύθυνση, αλλά όχι προς την άλλη. Παρόμοια συμπεριφορά έχει εντοπιστεί και σε φύλλα φυτών, όπως του ρυζιού και της δάφνης. Η ανισότροπη αυτή συμπεριφορά προωθεί την κίνηση προς την μία κατεύθυνση, αλλά όχι προς την αντίθετη, και βρίσκει εφαρμογή σε διάφορους οργανισμούς, όπως έντομα, υποβοηθώντας την συλλογή νερού ή την κατακόρυφη κίνησή τους (111).

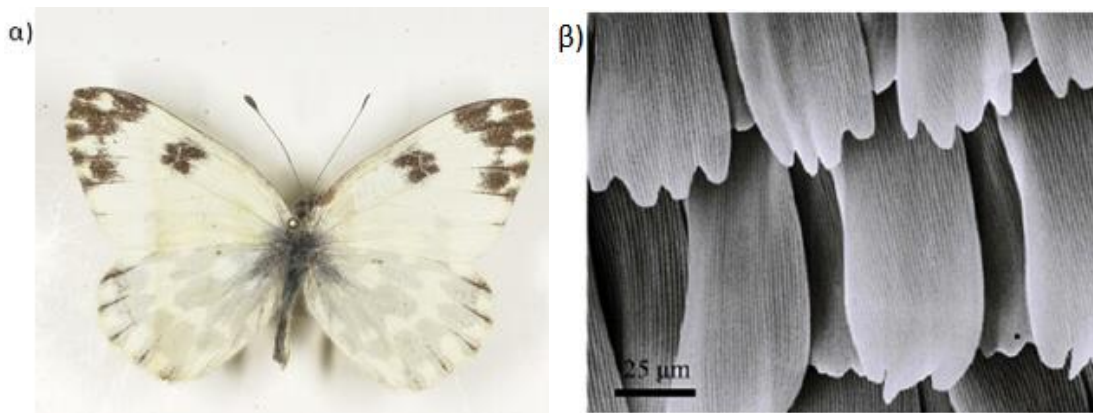
2.1.5 Έντομα

Διάφορα έντομα, όπως τα υδρόβια ετερόπτερα του γένους *Gerridae* παρουσιάζουν την ικανότητα να περπατούν πάνω στο νερό. Η ικανότητα αυτή γίνεται δυνατή χάρις στην μορφολογία της επιφάνειας των ποδιών τους. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.23, τα πόδια των εντόμων αυτών παρουσιάζουν πολλαπλές δομές με μορφή καρφίτσας, διαμέτρου 3μm έως και αρκετών νανομέτρων, διευθετημένα με συγκεκριμένη κατεύθυνση (112) (113) (114).



Σχήμα 2.23: (α) Εικόνα εντόμου *Gerridae*; (β) Εικόνα SEM της επιφάνειας του ποδιού του εντόμου *Gerridae*. (Feng 2006, Gao 2004)

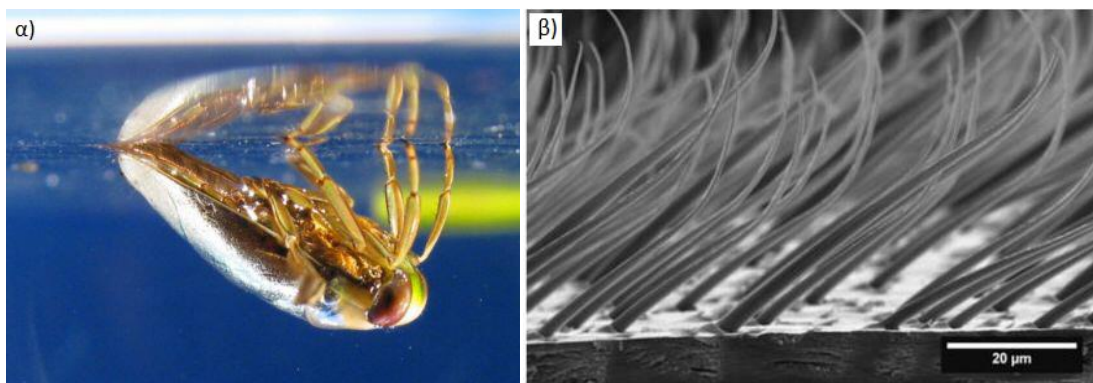
Αντίστοιχα, τα φτερά ορισμένων εντόμων, όπως πολλές πεταλούδες, παρουσιάζουν ιεραρχικές μικροδομές, με διευθέτηση που μοιάζει με κεραμίδια σκεπών όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.24 (115) (116).



Σχήμα 2.24: (α) Φωτογραφία πεταλούδας *Pontia daplidice*; (β) Μεγέθυνση SEM της επιφάνειας των φτερών της πεταλούδας. (Sun 2009)

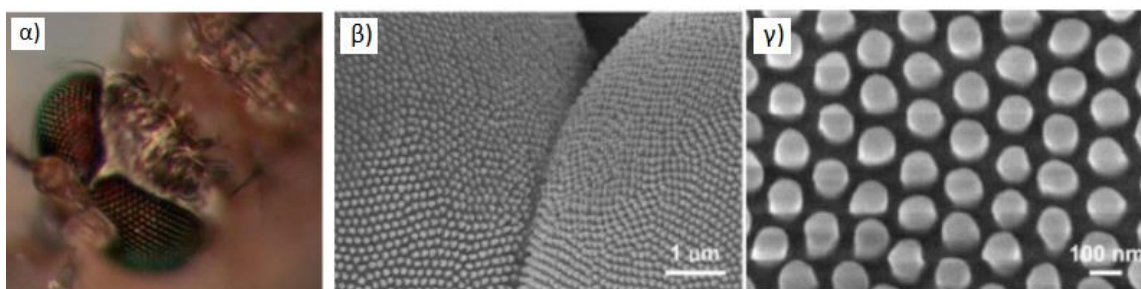
Τέλος μία σειρά από μελέτες στην επιφάνεια φτερών από διάφορα έντομα διεξήχθη από τους Byun et al. (117), από την οποία προέκυψε ότι οι ιεραρχικές μικρο-νανο δομές βοηθούν στην αύξηση της υδροφοβικότητας και την μείωση της διαβροχής των επιφανειών των εντόμων.

Άλλα έντομα που παρουσιάζουν υδρόφοβες επιφάνειες είναι τα τζιτζίκια, με τις επιφάνειες των φτερών τους να έχουν τη ιδιότητα να αναστέλλουν την ανάπτυξη βακτηρίων (118), οι νυχτοπεταλούδες, και τα φτερά των τερμιτών (119) (120) (121).



Σχήμα 2.25: (α) Φωτογραφία εντόμου *Notonecta glauca*; (β) Εικόνα SEM της επιφάνειας των ποδιών του εντόμου. (Ditsche-Kuru 2011)

Άλλες επιφάνειες αποτελούν τα μάτια εντόμων όπως των κουνουπιών (Σχήμα 2.26), που παρουσιάζουν υδρόφοβες ιδιότητες, οι οποίες αποτρέπουν την θόλωση (122) (123).

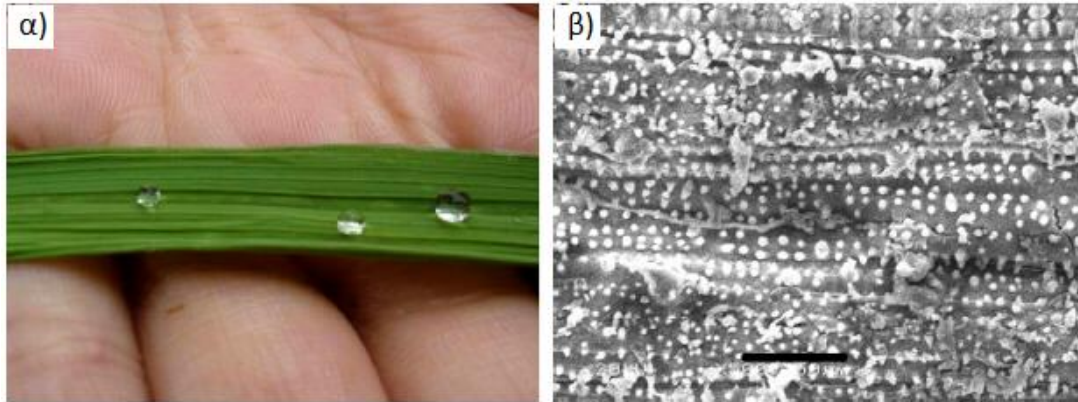


Σχήμα 2.26: (α) Φωτογραφία από τα μάτια κουνουπιού; (β) Εικόνα SEM επιφάνειας των ματιών; (γ) Εικόνα SEM σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. (Gao 2007)

2.1.6 Άλλα βιολογικά δείγματα

Επιπλέον δομές με υδροφοβικότητα και χαρακτηριστικές ιδιότητες έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία, όπως φύλλα του φυτού *gamee*, τα οποία είναι υδρόφοβα στην μία πλευρά, αλλά στην άλλη, καθώς και φύλλα με υδροφοβικότητα και στις δύο πλευρές, όπως τα φύλλα της φαλόπιας (18).

Άλλες βιολογικές επιφάνειες που παρουσιάζουν υδρόφοβη και υπερ-υδρόφοβη συμπεριφορά είναι τα φύλλα της ινδικής κάνας (*Indian cana generalis bailey*) και τα φύλλα του ρυζιού, με χαρακτηριστικές ιεραρχικές μικρο-νανο δομές στην επιφάνειά τους (18) (23). Παρατηρείται ότι η ύπαρξη των ιεραρχικών δομών παίζει μεγάλο ρόλο στην ανάπτυξη των κρυστάλλων του υδρόφοβου κήρου που καλύπτει την επιφάνεια πολλών φυτών.



Σχήμα 2.27: (α) Φωτογραφία φύλλου ρυζιού; (β) Εικόνα SEM της επιφάνειάς αυτού. (Guo 2007)

Επιπλέον, η δόμηση και διάταξη των δομών αυτών έχει μεγάλη σημασία στον τρόπο διαβροχής και απομάκρυνσης του νερού από την επιφάνεια. Έχει παρατηρηθεί για παράδειγμα, ότι στις επιφάνειες των φύλλων του ρυζιού το νερό κυλάει εύκολα προς μία κατεύθυνση, αλλά δυσκολότερα προς την άλλη (18). Τέτοιες ανισοτροπικές ιδιότητες έχουν παρατηρηθεί και σε άλλες βιολογικές δομές και αποτελούν σημείο έμπνευσης για την δημιουργία επιφανειών που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές ροής ρευστών.

Κεφάλαιο 3 : Προεπεξεργασία υποστρώματος

Όπως παρουσιάστηκε σε προηγούμενη ενότητα, η τραχύτητα του υποστρώματος παίζει σημαντικό ρόλο στην βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων διαβροχής της εκάστοτε επιφάνειας. Σε πολλές τεχνικές παραγωγής τέτοιων υδρόφοβων επιφανειών, η προεπεξεργασία του υποστρώματος αποτελεί ένα σημαντικό στάδιο για την προετοιμασία της επιφάνειας που πρόκειται να επικαλυφθεί, οδηγώντας σε βελτίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων (124) (125).

Συγκεκριμένα όσον αφορά την υδροφοβικότητα, έχει αποδειχθεί από την βιβλιογραφία ότι κατάλληλη επεξεργασία του υποστρώματος βελτιώνει συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως την χαμηλή διαβροχή. Ως παράδειγμα, αναφέρεται η μελέτη των Horowitz et al., οι οποίοι έκαναν χρήση εγχάραξης (etching) επιφανειών αλουμινίου, και παρατήρησαν ότι η γωνία επαφής των δοκιμών τους βελτιώθηκε από τις 149° στις 165° μοίρες (125). Η βελτίωση αυτή οφείλεται στην ενίσχυση της δημιουργίας ιεραρχικών μικρο-νανο δομών έπειτα από την επεξεργασία εγχάραξης, γεγονός που επίσης βελτίωσε την συνάφεια και είχε ως αποτέλεσμα η κατάσταση διαβροχής να μεταβληθεί από την κατάσταση Wenzel στην κατάσταση Cassie-Baxter.

Άλλες τεχνικές προεπεξεργασίας του υποστρώματος είναι η ανιστροπική χημική εγχάραξη (etching) που χρησιμοποιήθηκε από τους Lin et al. (107), καθώς και η ηλεκτροχημική λείανση που χρησιμοποιήθηκε από τους Khorsand et al. (126).

Η χρήση των τεχνικών αυτών αποσκοπεί στην τροποποίηση του υποστρώματος, καθιστώντας το καταλληλότερο προς εναπόθεση (μέσω τεχνικών ηλεκτροχημικής λείανσης), ή βελτιώνοντας την επιφανειακή μορφολογία του, ώστε να έχει πιο διακριτές μικρο-νανο δομές (μέσω τεχνικών εγχάραξης). Παρακάτω συζητείται η επίδραση της τραχύτητας του υποστρώματος στην υδρόφοβη συμπεριφορά και την διαβροχή.

3.1 Επίδραση της τραχύτητας

Για μια υπερ-υδροφοβική επιφάνεια, το κομμάτι αυτής που παραμένει στεγνό πρέπει να έχει χαμηλότερη επιφανειακή ενέργεια από το κομμάτι της επιφάνειας που διαβρέχεται από το υγρό. Η μάζα της σταγόνας του υγρού λαμβάνει αυθόρμητα ένα σφαιρικό σχήμα πάνω σε μία υπερ-υδρόφοβη επιφάνεια, με σκοπό να ελαχιστοποιήσει την ενέργεια του συστήματος. Έτσι προωθείται η επαφή μεταξύ υγρού και αέρα, δηλαδή αυξάνεται η διεπιφάνεια υγρού-αερίου και μειώνεται η διεπιφάνεια υγρού-στερεού. Με τον τρόπο αυτό, η τραχύτητα της επιφάνειας μπορεί να λειτουργήσει ως ένας «ενισχυτής» της επιφανειακής ενέργειας. Ως εκ τούτου, ένα σταγονίδιο υγρού σχηματίζει μια υψηλότερη γωνία επαφής πάνω σε μία επιφάνεια με χαμηλή επιφανειακή ενέργεια και μεγάλη τραχύτητα, ενώ αντιθέτως μια χαμηλότερη γωνία επαφής σχηματίζεται για μία επιφάνεια με μεγάλη τραχύτητα και υψηλή ενέργεια (61).

Παρακάτω αναλύονται ορισμένοι τύποι τραχύτητας επιφανειών και η επίδρασή τους όσον αφορά την υδρόφοβη συμπεριφορά των επιφανειών.

3.1.1 Ιδανικές, λείες επιφάνειες

Ως γνωστόν, τα άτομα ή μόρια της επιφάνειας των υγρών ή στερεών έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από εκείνη των ατόμων και μορίων που βρίσκονται στο εσωτερικό του υλικού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία επιφανειακής τάσης (ή αλλιώς της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας), η οποία αποτελεί σημαντική ιδιότητα μίας επιφάνειας. Η ιδιότητα αυτή χαρακτηρίζεται ποσοτικά από την επιφανειακή τάση γ . Σε μία λεία και ιδανική επιφάνεια, η διαβροχή της χαρακτηρίζεται από το μοντέλο Young. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενες ενότητες όμως, η θεώρηση μίας επιφάνειας ως λείας και ιδανικής δεν είναι ρεαλιστική. Στην

πραγματικότητα, οι επιφάνειες των σωμάτων παρουσιάζουν χαρακτηριστικές τραχύτητες και δομές, ορισμένες από τις οποίες αναλύονται στην συνέχεια.

3.1.2 Επιφάνειες με τραχύτητα, και η επιρροή τους στην γωνία επαφής

Όταν μία επιφάνεια παρουσιάζει τραχύτητα, τότε αυτή επηρεάζει την γωνία επαφής με δύο τρόπους: Πρώτον μέσω της αύξησης της διεπιφάνειας στερεού-υγρού χάρις στην ύπαρξη τραχύτητας, και δεύτερον μέσω των εξογκωμάτων και ακμών της επιφανειακής δομής. Σημειώνεται ότι αν παρόλα αυτά οι λεπτομέρειες της τραχύτητας είναι μεγαλύτερες σε μέγεθος από τα σταγονίδια του υγρού που διαβρέχουν την επιφάνεια, τότε η τραχύτητα δεν επηρεάζει την διαβροχή.

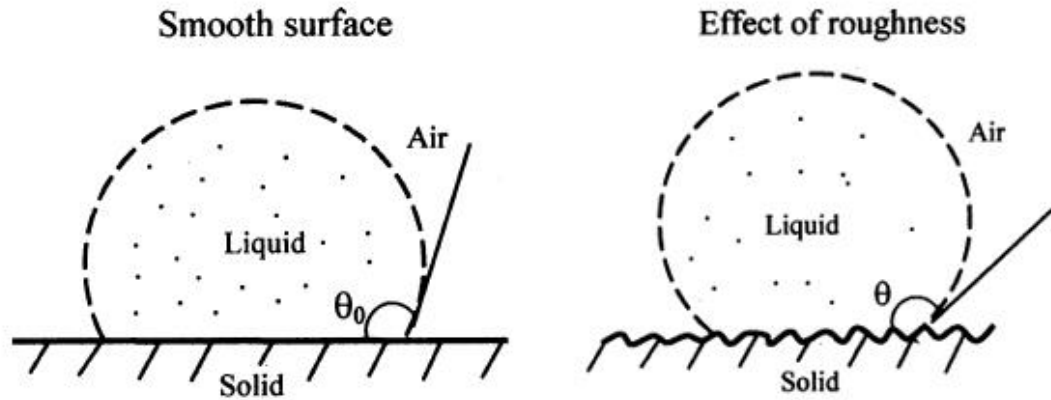
Στην περίπτωση που μία επιφάνεια παρουσιάζει τραχύτητα, τότε το μοντέλο διαβροχής περιγράφεται από την εξίσωση Wenzel (53):

$$\cos\theta_w^* = r \cdot \cos\theta \quad (7)$$

όπου θ_w^* είναι η γωνία επαφής Wenzel της τραχιάς επιφάνειας, και r ο συντελεστής τραχύτητας, ο οποίος μπορεί να γραφεί και ως:

$$r = \frac{A_{SL}}{A_F} \quad (8)$$

όπου A_{SL} είναι η διεπιφάνεια στερεού-υγρού, και η A_F είναι η προβολή αυτής ως μίας λείας και επίπεδης επιφάνειας. Η εξίσωση (8) δηλώνει ότι αν το υγρό διαβρέχει την λεία επιφάνεια (δηλαδή ισχύει $\cos\theta > 0$), τότε θα διαβρέχει και την τραχιά, με γωνία επαφής $\theta_w < \theta$ μικρότερη της λείας επιφάνειας, αφού $A_{SL}/A_F > 1$. Επιπλέον, όταν το υγρό δεν διαβρέχει μία λεία επιφάνεια (δηλαδή ισχύει $\cos\theta < 0$), τότε η γωνία επαφής που σχηματίζεται στην τραχιά επιφάνεια θα είναι $\theta_w > \theta$, δηλαδή μεγαλύτερη της γωνίας επαφής της λείας επιφάνειας, και συνεπώς πιο υδρόφοβη (127) (Σχήμα 3.28).

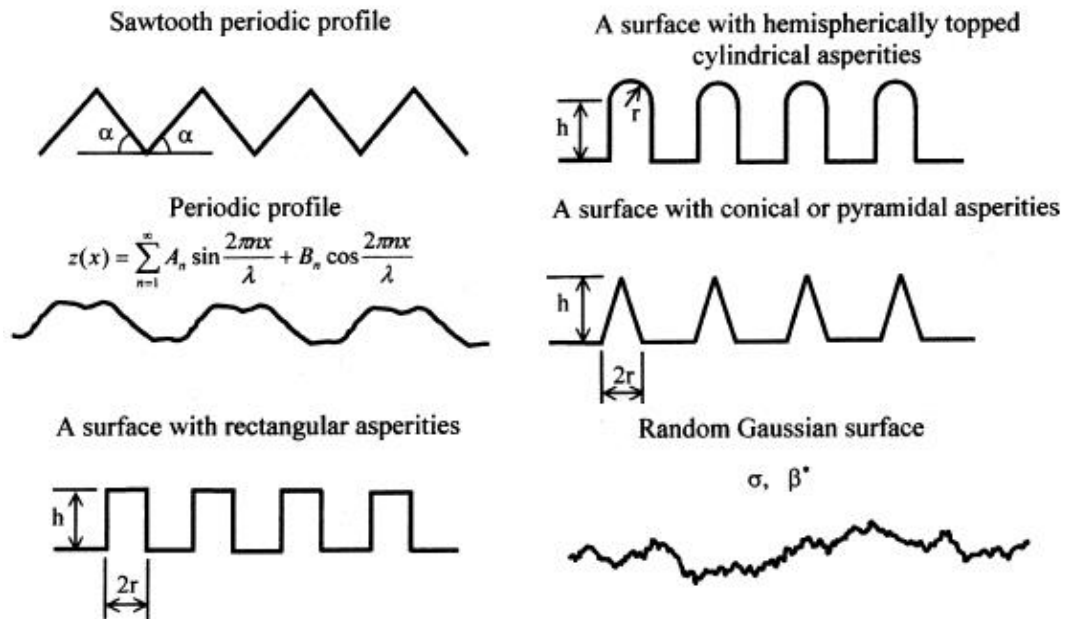


Σχήμα 3.28: Επιρροή της τραχύτητας: Περαιτέρω αύξηση μίας υδρόφοβης γωνίας επαφής, όταν η επιφάνεια του στερεού παρουσιάζει τραχύτητα. (Nosonovsky 2005)

Σημειώνεται ότι η εξίσωση (8) ισχύει μόνο για μέτριες τιμές του συντελεστή τραχύτητας r (δηλαδή για τιμές $-1 < r \cos\theta \leq 1$). Για πολύ υψηλή τραχύτητα, το υγρό διαβρέχει την επιφάνεια και εισχωρεί πλήρως στις κοιλότητες. Αντιθέτως, για κατάλληλες τιμές τραχύτητας, είναι ενεργειακά πιο συμφέρον για το υγρό να λάβει σχήμα σταγόνας, παρά να εισχωρήσει στις κοιλότητες των επιφανειακών δομών (128). Στην περίπτωση αυτή επικρατεί κατάσταση ετερογενούς διαβροχής, καθώς το υγρό έρχεται σε επαφή τόσο με τα άκρα των στερεών δομών της επιφανειακής τραχύτητας, όσο και με τον αέρα που είναι παγιδευμένος μεταξύ τους.

3.1.3 Προφίλ τραχύτητας

Η έρευνα των Nosonovsky et al. (127) ανέλυσε διάφορους τύπους προφίλ τραχύτητας, και μελέτησε μαθηματικά τον υπολογισμό της γωνίας επαφής στο κάθε προφίλ ξεχωριστά. Ορισμένοι από τους τύπους τραχύτητας που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.29.

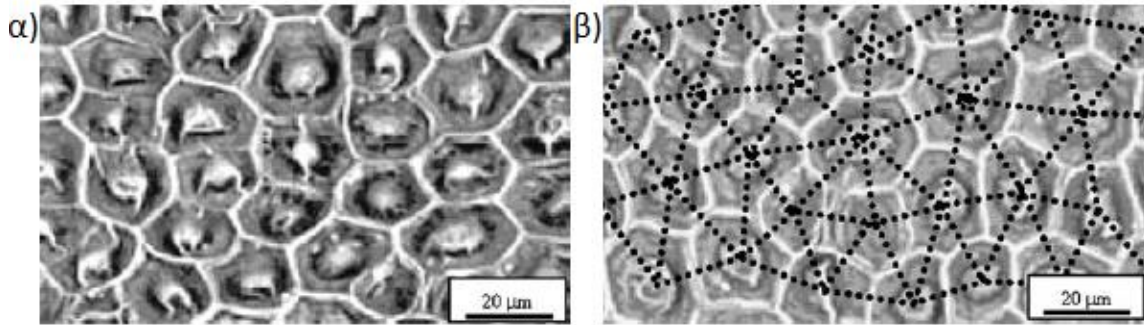


Σχήμα 3.29: Διάφορα προφίλ τραχύτητας επιφανειών. (Nosonovsky 2005)

Οι Nosonovsky et al. κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι μεταξύ των διαφόρων τύπων επιφανειακής τραχύτητας, υψηλότερες γωνίες επαφής επιτυγχάνονται για το πριονωτό προφίλ και τις δομές με ορθογώνιες, ημισφαιρικές, κωνικές ή πυραμιδοειδείς μορφές. Παρόλα αυτά, το πριονωτό προφίλ είναι ανεπιθύμητο σε ορισμένες περιπτώσεις, καθώς οι αιχμηρές ακμές του αυξάνουν την συνάφεια και ενδέχεται να οδηγήσουν στο φαινόμενο του rinning, ενισχύοντας έτσι την διαβροχή. Ως εκ τούτου, οι ορθογώνιες, ημισφαιρικές, κωνικές ή πυραμιδοειδείς δομές θεωρούνται καταλληλότερες για την αύξηση της στατικής γωνίας επαφής.

Επιπλέον, για την επίτευξη χαμηλών γωνιών υστέρησης, πρέπει να αποφεύγονται αιχμηρές ακμές στις κορυφές των δομών. Για τον λόγο αυτό, δομές με στρογγυλές κορυφές με μορφή ημισφαιρίων είναι προτιμότερες.

Ένα περαιτέρω συμπέρασμα της έρευνας των Nosonovsky et al. ήταν ότι μία μεγαλύτερη γωνία επαφής μπορεί επίσης να επιτευχθεί αυξάνοντας τον λόγο των διαστάσεων ύψους προς την ακτίνα των χαρακτηριστικών δομών. Αυξημένη γωνία επαφής προκύπτει επίσης και για μία μεγαλύτερη και πιο πυκνή κάλυψη της επιφάνειας (packing factor) με ιεραρχικές δομές. Βάσει των αποτελεσμάτων της συγκεκριμένης έρευνας, δομές με εξαγωνική διάταξη, ή διάταξη τετραγωνικής πυραμίδας οδηγούν στην βέλτιστη κάλυψη της επιφάνειας, ενισχύοντας έτσι την γωνία επαφής.



Σχήμα 3.30: (α) Εικόνα SEM επιφάνειας υδρόφοβου φύλλου του φυτού *Colocasia esculenta*; (β) Διάταξη των εξογκωμάτων του φύλλου, με εξαγωνικού τύπου σχηματισμό. (Nosonovsky 2005)

Συνοψίζοντας την παραπάνω ανάλυση, για να επιτευχθεί μία μεγάλη γωνία επαφής, πρέπει να πληρούνται τα εξής κριτήρια για την τραχύτητα: Πρώτον, οι δομές της τραχύτητας να έχουν μεγάλο λόγο ύψους/ακτίνας, ώστε να παρέχουν μεγάλη επιφάνεια. Δεύτερον θα πρέπει να αποφεύγονται οι αιχμηρές κορυφές, καθώς οδηγούν στην αύξηση της γωνίας υστέρησης, και εμποδίζουν την κύλιση και απομάκρυνση του υγρού από την επιφάνεια. Τρίτων, οι δομές πρέπει να είναι πυκνά τοποθετημένες, ώστε η απόσταση μεταξύ τους να ελαχιστοποιείται. Τέταρτων οι δομές θα πρέπει να είναι μικρότερες σε διάσταση από τα σταγονίδια του υγρού που διαβρέχουν την επιφάνεια, ενώ τέλος, σε περίπτωση που το υλικό της τραχιάς επιφάνειας είναι υδρόφιλο, θα πρέπει να εφαρμοστεί ένα υδρόφοβο υλικό επάνω του, ώστε η συμπεριφορά του να γίνει υδρόφοβη. Σημειώνεται ότι όλες αυτές οι συνθήκες απαντώνται σε βιολογικές επιφάνειες, όπως τα φύλλα του λωτού, και άλλες επιφάνειες που αναφέρθηκαν σε προηγούμενες ενότητες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα εφαρμογής των παραπάνω αποτελεί η περίπτωση των φύλλων των φυτών, τα οποία παρουσιάζουν κατάλληλη επιφανειακή τραχύτητα και επικάλυψη αυτής με έναν υδρόφοβο κηρό.

3.2 Ηλεκτροχημική λείανση

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, η ύπαρξη κατάλληλης τραχύτητας βελτιώνει την υδροφοβικότητα, οδηγώντας σε αυξημένες τιμές γωνίας επαφής. Για ένα μεταλλικό υπόστρωμα, η τροποποίηση της τραχύτητας με σκοπό αυτή να πληροί ορισμένα από τα κριτήρια που απαριθμήθηκαν προηγουμένως, μπορεί να επιτευχθεί με πραγματοποίηση ηλεκτροχημικής λείανσης.

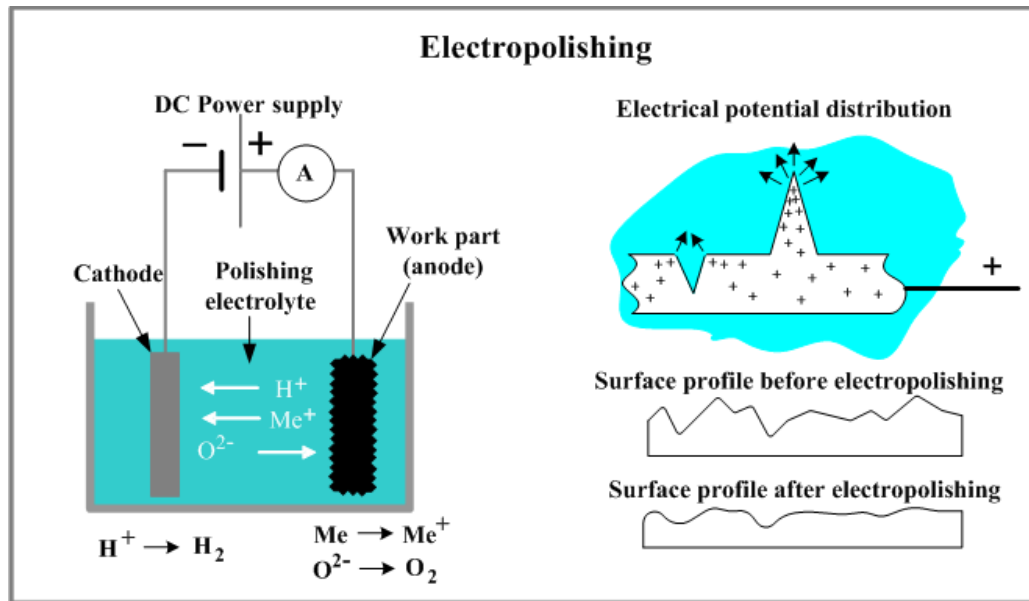
Η ηλεκτροχημική λείανση (γνωστή ως «electropolishing» στην Αγγλική), είναι μία ηλεκτροχημική διαδικασία αφαίρεσης υλικού από ένα μεταλλικό υπόστρωμα. Συγκεκριμένα, τα άτομα της επιφάνειας του αντικειμένου που υφίσταται την διεργασία αυτή, μετατρέπονται

σε ιόντα μέσα στον ηλεκτρολύτη και αφαιρούνται από την επιφάνεια του αντικειμένου, χάρις στην διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος. Η επεξεργασία αυτή χρησιμοποιείται για την στίλβωση, παθητικοποίηση και τον καθαρισμό μετάλλων και διαφόρων μεταλλικών εξαρτημάτων. Η διεργασία αυτή περιγράφεται συχνά και ως η αντίστροφη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής επίστρωσης (129). Πλεονέκτημα της διεργασίας αυτής αποτελεί το γεγονός ότι δεν παραμορφώνει την επιφάνεια του υλικού, όπως συμβαίνει κατά την μηχανική λείανση. Επιπλέον, οι επιφάνειες κατεργασμένες με ηλεκτροχημική λείανση είναι καθαρές, λείες, με χαρακτηριστική λάμψη, ενώ παράλληλα καθιστούν πιο εύκολη την αποστείρωσή τους. Επιπλέον, χρήση του συγκεκριμένου τύπου λείανσης δεν οδηγεί το υλικό σε ψαθυροποίηση υδρογόνου, όπως συμβαίνει σε άλλες συμβατικές τεχνικές παθητικοποίησης της επιφάνειας, όπως παθητικοποίηση με νιτρικό οξύ. Άλλα πλεονεκτήματα είναι η καλύτερη συμπεριφορά στην διάβρωση και η χαμηλότερη τριβή χάρις στην πιο λεία επιφάνεια.

Η διαδικασία της ηλεκτροχημικής στίλβωσης βρίσκει εφαρμογές στην βιομηχανία μετάλλων, χάρις στην ευκολία της και την ικανότητα επεξεργασίας μεγάλων και πολύπλοκων εξαρτημάτων. Παραδείγματα τέτοιων εξαρτημάτων αποτελούν διάφορες χειρουργικές συσκευές από ανοξείδωτο χάλυβα, ανοξείδωτα τύμπανα από πλυντήρια ρούχων, και εξαρτήματα εξαιρετικά υψηλού κενού (UHV).

Κατά την ηλεκτροχημική λείανση, το μεταλλικό κομμάτι που πρόκειται να επεξεργασθεί βυθίζεται σε ένα λουτρό ηλεκτρολύτη, υπό ελεγχόμενη θερμοκρασία και ανάδευση. Το κομμάτι μετάλλου αποτελεί την άνοδο, με αποτέλεσμα το ρεύμα που το διαπερνά, να προκαλεί οξείδωση της επιφάνειάς του, και διάλυσή της στον ηλεκτρολύτη. Παράλληλα στην κάθοδο συμβαίνει μία αντίδραση αναγωγής, η οποία παράγει υδρογόνο. Ως ηλεκτρολυτικά διαλύματα για την διαδικασία αυτή χρησιμοποιούνται συνήθως πυκνά όξινα διαλύματα με μεγάλο ιξώδες, όπως μείγματα θειικού οξέος, φωσφορικού οξέος και άλλα (130).

Σε μία τραχιά επιφάνεια, οι κορυφές των δομών του προφίλ της διαλύονται ταχύτερα από τις εσοχές, καθώς τις διαπερνά μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος, λόγω του μικρότερου εμβαδού τους (Σχήμα 3.31). Η επιλεκτική αυτή αφαίρεση υλικού από τις μικρο-κορυφές αλλά όχι από τις μικρο-κοιλιάδες της επιφάνειας, αναφέρεται και ως ανοδική ισοπέδωση, και επιτυγχάνεται υπό σταθερό ρεύμα (γαλβανοστατικά). Η μέθοδος ενδείκνυται για την ισοπέδωση μικρο-κορυφών και την παραγωγή μίας πιο ομοιόμορφης τραχύτητας (131). Σε συγκεκριμένες εφαρμογές χρησιμοποιείται επίσης και για την αφαίρεση μικρής ποσότητας υλικού (20-40μm σε βάθος).



Σχήμα 3.31: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας ηλεκτροχημικής λείανσης. Μεταβολή επιφανειακής τραχύτητας μετά την ηλεκτροχημική λείανση (Kopeliovich 2013, substech.com)

Βάσει του νόμου του Faraday, η ποσότητα του υλικού που αφαιρείται από την επιφάνεια είναι ανάλογη της ποσότητας του ηλεκτρικού φορτίου, $Q = I * t$, που διαπέρασε το σύστημα. Τέλος σε αντίθεση με την μηχανική λείανση, η ηλεκτροχημική λείανση δεν χαράσσει την επιφάνεια.

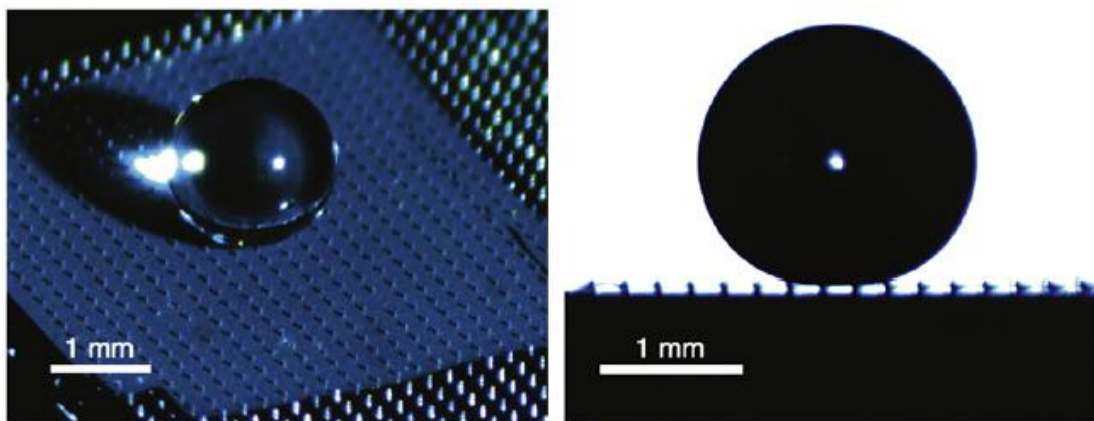
Η ηλεκτροχημική λείανση έχει χρησιμοποιηθεί ως τρόπος επεξεργασίας επιφανειών υδρόφοβων εναποθέσεων (126), καθώς η ανοδική ισοπέδωση που προκαλεί οδηγεί σε αφαίρεση των αιχμηρών κορυφών των μικροδομών της επιφάνειας. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, η απουσία τέτοιων αιχμηρών κορυφών είναι ένα από τα κριτήρια παραγωγής βελτιστοποιημένων υδρόφοβων επιφανειών με αυξημένη γωνία επαφής. Επιπλέον, με την εξάλειψη των ακμών αυτών επιτυγχάνεται μικρότερη γωνία υστέρησης και καλύτερη απώθηση του νερού από την επιφάνεια, χάρις στην μείωση της συνάφειας.

Κεφάλαιο 4 : Ηλεκτροχημική εναπόθεση

Η μεγάλη ζήτηση δημιουργίας υδρόφοβων και υπερ-υδρόφοβων επιφανειών με φθινές, αναπαραγωγίσιμες και γρήγορες μεθόδους, αύξησε την χρήση ηλεκτροχημικών τεχνικών τα τελευταία χρόνια. Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον σκοπό αυτό είναι διεργασίες οξειδωσης, όπως οξείδωση μετάλλων σε διαλύματα και εναπόθεση αγώγιμων μετάλλων, καθώς και διεργασίες αναγωγής, όπως η εναπόθεση οξειδίων μετάλλων ή η

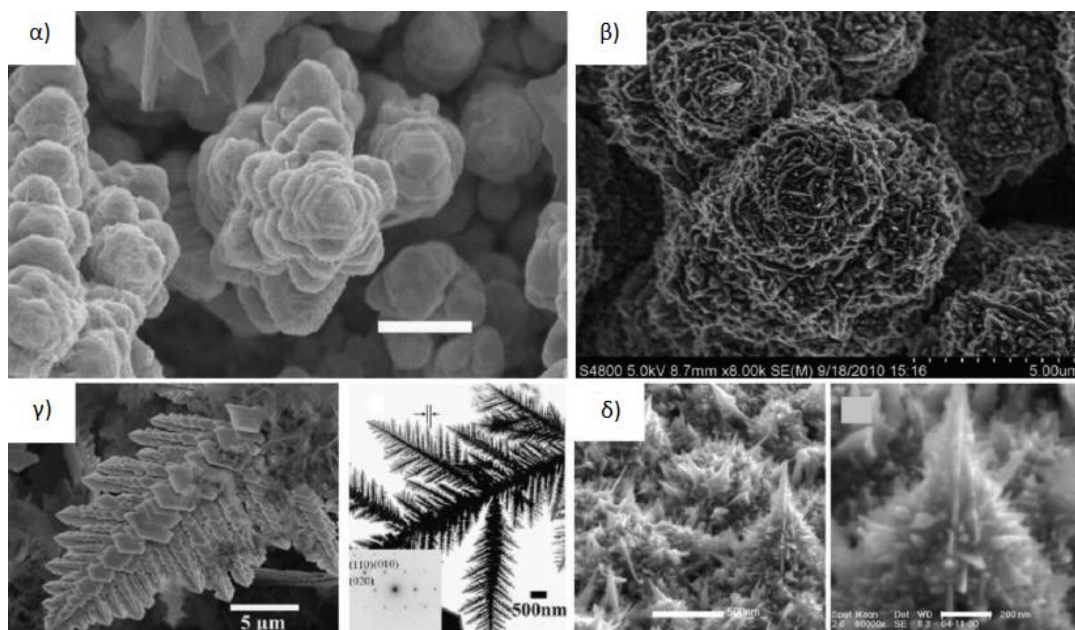
γαλβανική εναπόθεση. Ένα από τα σημαντικά πλεονεκτήματα χρήσης των ηλεκτροχημικών μεθόδων είναι επιπλέον η μεγάλη ευκολία ελέγχου της εκάστοτε διεργασίας, καθώς και η παραγωγή επιθυμητών μικρο-νανο δομών.

Η μελέτη των υπερ-υδρόφοβων επιφανειών έχει αυξηθεί δραματικά από το 2004, με περισσότερες από 700 δημοσιεύσεις το 2010 και πάνω από 350 πατέντες το 2011 (127). Η δημιουργία τέτοιων επιφανειών, με ιδιότητες χαμηλής διαβροχής μέσω χρήσης των παραπάνω τεχνικών μπορεί να συνοψισθεί σε δύο κατηγορίες: Η πρώτη κατηγορία είναι η top-down προσέγγιση. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει τις τεχνικές της λιθογραφίας, της επεξεργασίας με πλάσμα και λέιζερ, της αποτύπωσης και της εγχάραξης (Σχήμα 4.32). Η δεύτερη κατηγορία είναι η bottom-up προσέγγιση, η οποία περιλαμβάνει την εναπόθεση υλικού, την ανάπτυξη layer-by-layer, την τεχνική electrospinning, και την τεχνική sol-gel.



Σχήμα 4.32: Φωτογραφία σταγόνας νερού πάνω σε επιφάνεια πυριτίου, με ιεραρχικές μικρο/νανο δομές, που παράχθηκαν με XeF_2 deep reactive etching. (Kwon 2009)

Από αυτές, η μέθοδος της ηλεκτροχημικής εναπόθεσης ενδείκνυται για την οικονομική και γρήγορη παραγωγή των επιφανειών, με καλή αναπαραγωσιμότητα, και εύκολο έλεγχο των παραμέτρων, ενώ έχει επιπλέον το πλεονέκτημα δημιουργίας ποικίλων επιφανειακών δομών που παρουσιάζουν υδρόφοβη και υπερ-υδρόφοβη συμπεριφορά, όπως ίνες, βελόνες, σωλήνες, ράβδοι, κορδέλες, κώνοι, φύλλα, σφαίρες, δενδρίτες, και μορφές που μοιάζουν με λουλούδια, κουνουπίδια και αχινούς. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενες ενότητες, σημασία στην ύπαρξη τέτοιων δομών έχει η παγίδευση του αέρα, με σκοπό την μείωση της διαβροχής υγρού-στερεού, και την αύξηση της υδρόφοβης συμπεριφοράς.



Σχήμα 4.33: Διάφορες δομές υδρόφοβων εναποθέσεων: (α) Δομή λουλουδιών (Qiu 2011); (β) Δενδριτικές δομές (Qiu 2011); (γ) Δομή κουνουπιδιού (Gu 2011); (δ) Κωνική δομή (Hang 2010).

Στις επόμενες ενότητες γίνεται συνοπτική αναφορά σε ορισμένες ηλεκτροχημικές τεχνικές που έχουν χρησιμοποιηθεί στην βιβλιογραφία για την παραγωγή υδρόφοβων επιφανειών. Σημειώνεται ότι στην παρούσα εργασία θα εξεταστεί η δημιουργία υδρόφοβων και υπερ-υδρόφοβων επιφανειών μέσω καθοδικής ηλεκτροχημικής εναπόθεσης από αιθανολικά διαλύματα μυριστικών αλάτων. Όπως έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία (21) (22), τα μυριστικά άλατα αποτελούν υλικά χαμηλής ενέργειας, και είναι ικανά να παράγουν ιεραρχικές μικρο-νανο δομές. Ο μηχανισμός της εναπόθεσής τους θα εξηγηθεί παρακάτω.

4.1 Διεργασίες ηλεκτροχημικής οξείδωσης

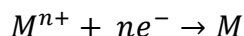
Η ανοδίσωση είναι μία διεργασία που χρησιμοποιείται συχνά για την δημιουργία ενός στρώματος οξειδίων πάνω στην επιφάνεια μη πολύτιμων μετάλλων. Ιόντα του εκάστοτε μετάλλου αντιδρούν με το νερό προς παραγωγή των οξειδίων αυτών. Σε αντίθεση με τα οξείδια των μετάλλων που παράγονται φυσικά, η χρήση της συγκεκριμένης μεθόδου βοηθά στον σχηματισμό συγκεκριμένων και επιθυμητών δομών, όπως νανοδομών, ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται.

Μία άλλη τεχνική αποτελεί η εναπόθεση αγωγίμων πολυμερών. Με την μέθοδο αυτή, τα μονομερή οξειδώνονται προς σχηματισμό των αντίστοιχων πολυμερών, και εναποτίθενται

πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας, όταν οι συνθήκες κορεσμού είναι κατάλληλες (128) (129). Η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της επιφανειακής τραχύτητας, μέσω εφαρμογής συγκεκριμένων πειραματικών συνθηκών που σχετίζονται με τον χρόνο εναπόθεσης, την συγκέντρωση των μονομερών, τα ιόντα ντόπινγκ που χρησιμοποιούνται, τον διαλύτη και το φορτίο.

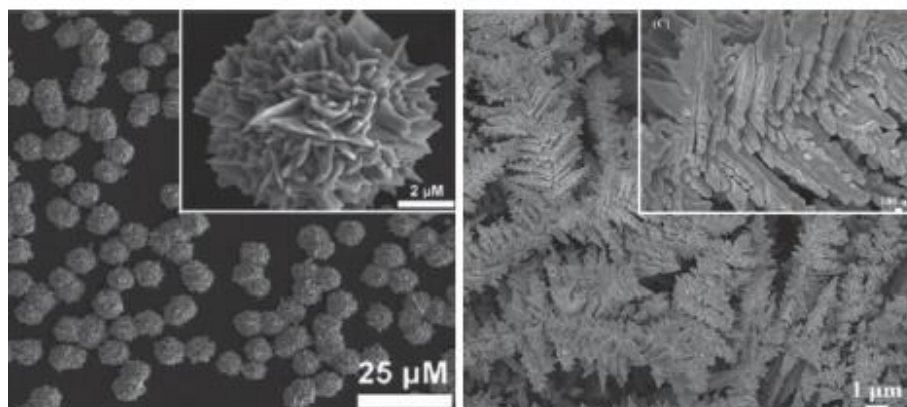
4.2 Διεργασίες ηλεκτροχημικής αναγωγής

Πέραν από τις διαδικασίες ηλεκτροχημικής οξείδωσης, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν αναγωγικές ηλεκτροχημικές διεργασίες για την παραγωγή υδρόφοβων επιφανειών μέσω εναπόθεσης μετάλλων και οξειδίων μετάλλων. Η ηλεκτροχημική αναγωγή ιόντων μετάλλων σε μέταλλα είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται για πολλά υλικά. Η αντίδραση είναι η:



Η χρήση της ηλεκτροχημικής αναγωγής περιλαμβάνει την δημιουργία μεταλλικών συμπλεγμάτων στην επιφάνεια του ηλεκτρόδιου εργασίας με επιβολή δυναμικού, όταν η επιφανειακή ενέργεια του εναποτιθέμενου μετάλλου είναι μεγαλύτερη αυτής του ηλεκτροδίου. Με την τεχνική αυτή μπορούν να δημιουργηθούν διάφορες δομές, ανάλογα με τις συνθήκες εναπόθεσης και τα υλικά που χρησιμοποιούνται.

Παραδείγματα αποτελούν η εναπόθεση ιεραρχικών δομών χρυσού με βολταμετρία ή αμπερομετρία, με τις δομές που δημιουργούνται να μοιάζουν με δενδρίτες, λουλούδια, ράβδους και άλλες δομές, ανάλογα με τις συνθήκες εναπόθεσης (130) (131) (132) (Σχήμα 4.33).



Σχήμα 4.34: Εικόνες SEM από χαρακτηριστικές δομές ηλεκτροχημικών εναποθέσεων χρυσού. (Wang 2008, Ye 2010)

Στα πειράματα των Gu et al. επιτεύχθηκε επίσης η ηλεκτροχημική εναπόθεση δενδριτών αργύρου με υπερ-υδρόφοβες ιδιότητες (133). Άλλες δομές με υδρόφοβη και υπερ-υδρόφοβη συμπεριφορά, που έχουν δημιουργηθεί με τις συγκεκριμένες ηλεκτροχημικές μεθόδους εναπόθεσης, είναι σφαιρικές μικροδομές χαλκού και οξειδίων αυτού (134), εξαγωνικές δομές και νανοράβδοι οξειδίων του ψευδαργύρου (135) (136), δομές λουλουδιών και δενδριτών κοβαλτίου (137) (138) (139), αγκαθωτές δομές νικελίου (139), καθώς και δομές μυριστικών αλάτων του μαγγανίου και του λανθανίου από αιθανολικά διαλύματα (21) (22). Καθώς τα μυριστικά άλατα είναι τα υλικά που εξετάζονται στην παρούσα εργασία, παρακάτω θα αναφερθεί αναλυτικά ο μηχανισμός εναπόθεσής τους για την καθοδική ηλεκτροχημική εναπόθεση που χρησιμοποιήθηκε.

4.3 Μηχανισμός εναπόθεσης μυριστικών αλάτων

Παρακάτω εξετάζεται ο μηχανισμός εναπόθεσης των δύο μυριστικών αλάτων που μελετώνται στην παρούσα εργασία. Το σύστημα το οποίο θα χρησιμοποιηθεί αποτελείται από δύο φύλλα χαλκού, ή ένα ηλεκτρόδιο γραφίτη και ένα βιομιμητικού χρυσού, τα οποία δρουν ως άνοδος και κάθοδος αντίστοιχα. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα αποτελείται από ένα αιθανολικό διάλυμα μυριστικού οξέος, με χλωριούχο λανθάνιο στην μία περίπτωση, και χλωριούχο μαγγάνιο στην άλλη.

4.3.1 Μυριστικά άλατα του λανθανίου

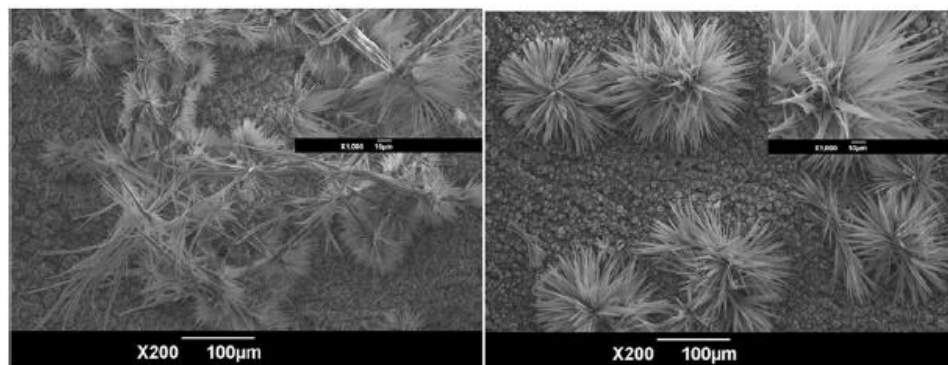
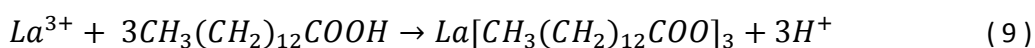
Ο μηχανισμός σχηματισμού των μυριστικών αλάτων του λανθανίου εξηγείται ως εξής: Αμέσως μετά την εμφάνιση των ηλεκτροδίων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και με επιβολή τάσης συνεχούς ρεύματος (DC), μερικά ιόντα La^{3+} , τα οποία βρίσκονται κοντά στην κάθοδο αντιδρούν με το μυριστικό οξύ (145) (146) (147). Ως αποτέλεσμα, η αντίδραση μετατοπίζεται προς τον σχηματισμό μυριστικού άλατος του λανθανίου, με παράλληλη αναγωγή πρωτονίων σε αέριο υδρογόνο γύρω από την επιφάνεια της καθόδου. Η έκλυση H_2 αναδύει τον ηλεκτρολύτη ανανεώνοντάς τον, με τη αντίδραση να προχωρά κοντά στην περιοχή της καθόδου, όπου η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου H^+ είναι μειωμένη. Στην περίπτωση αυτή η ανάπτυξη ελέγχεται από την αντίδραση (148) (149) και οι δομές αναπτύσσονται τρισδιάστατα.

Μετά το πέρασμα περίπου 6 λεπτών, η έκλυση του αερίου υδρογόνου σταματά, και η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται. Παράλληλα, η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στην περιοχή μειώνεται, και η στιβάδα διάχυσης μεγαλώνει. Στην περίπτωση αυτή η ανάπτυξη των

κρυστάλλων ελέγχεται κυρίως από την διάχυση, και η μικρή πυκνότητα ρεύματος σε συνδυασμό με την μειωμένη έκλυση υδρογόνου οδηγούν κυρίως στην ανάπτυξη μονοδιάστατων δομών (βελόνες).

Με αύξηση του χρόνου εναπόθεσης, η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται και προσεγγίζει το μηδέν. Ο ρυθμός ανάπτυξης των κρυστάλλων μειώνεται και ελέγχεται πλέον από τις διεργασίες μεταφοράς μάζας. Η ανταγωνιστική ανάπτυξη των κρυστάλλων κυριαρχεί και γίνεται πιο έντονη σε σύγκριση με την πυρήνωση. Ως αποτέλεσμα, αναπτύσσονται δομές με την μορφή λουλουδιών (Σχήμα 4.34). Με περαιτέρω αύξηση του χρόνου εναπόθεσης ο αριθμός και το μέγεθος των δομών αυξάνεται.

Οι εξισώσεις αντίδρασης που λαμβάνουν χώρα σε αυτό το σύστημα περιγράφονται ως εξής:

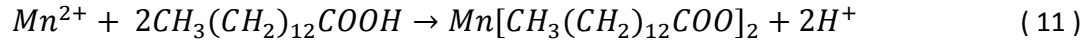


Σχήμα 4.35: Δομές τύπου λουλουδιού σε εναποθέσεις λανθανίου. (Chen 2012)

4.3.2 Μυριστικά άλατα του μαγγανίου

Ο μηχανισμός σχηματισμού των μυριστικών αλάτων του μαγγανίου είναι παρόμοιος με αυτόν του λανθανίου. Πιο συγκεκριμένα, με εμφάνιση των ηλεκτροδίων στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη και επιβολή τάσης συνεχούς ρεύματος (DC), μερικά ιόντα Mn^{2+} πλησίον της καθόδου αντιδρούν με το μυριστικό οξύ και σχηματίζουν μυριστικό άλας του μαγγανίου και ιόντα υδρογόνου (145) (146) (149). Παράλληλα, αυξάνεται και η έκλυση αερίου υδρογόνου καθώς ιόντα H^+ λαμβάνουν ηλεκτρόνια και σχηματίζουν H_2 . Η απελευθέρωση αερίου υδρογόνου προωθεί τον σχηματισμό ιεραρχικών μικρο/νανο δομών στην επιφάνεια της καθόδου, οδηγώντας έτσι σε αυξημένη υδρόφοβη συμπεριφορά.

Οι εξισώσεις αντίδρασης που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα περιγράφονται ως εξής:



Κεφάλαιο 5 : Σύνοψη

Γενικότερα από την βιβλιογραφία παρατηρείται ότι η δημιουργία υδρόφοβων και υπερ-υδρόφοβων επιφανειών είναι εφικτή για μία μεγάλη σειρά μεθόδων και τεχνικών. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι σύγχρονες τεχνολογίες έχουν καταστήσει εφικτό τον σχεδιασμό και την υλοποίηση τέτοιων επιφανειών με τεχνικές όπως χημική εναπόθεση ατμών, ηλεκτροχημική εναπόθεση, επεξεργασία πλάσματος, λιθογραφία, electrospinning και χημικό etching μεταξύ πολλών άλλων, καθώς και με συνδυασμό διαφόρων από των προαναφερθέντων τεχνικών αυτών.

Επιπλέον, επιφάνειες με υδροφοβικότητα και χαμηλή διαβρεξιμότητα μπορούν να κατασκευαστούν από μία πληθώρα υλικών και πρώτων υλών. Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί υλικά όπως νανο- και μικρο- σωματίδια SiO_2 , TiO_2 , και ZnO , εναποθέσεις υλικών όπως σπάνιες γαίες, συμπεριλαμβανομένων του λανθανίου και του σερίου, εναποθέσεις μετάλλων όπως σιδήρου, αλουμινίου, χαλκού, μαγγανίου και μαγνησίου, ψεκασμός ενώσεων φθορίου, αλκισιλανίων και θειόλων, καθώς και σχηματισμός τέτοιων επιφανειών με πολυμερή όπως κυτταρίνη, PDMS, PVC, πολυανιλίνη, πολυαμίδια, PTFE, ή και με συμπολυμερή όπως ενώσεις πολυστυρενίου και βινυλοπυριδίνης, καθώς και με σύνθετα υλικά που περιέχουν φουλερένια και νανοσωλήνες άνθρακα (88) (150).

Η μεγάλη ποικιλία των τεχνικών και υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να κατασκευάσουν υδρόφοβες και υπερ-υδρόφοβες επιφάνειες, τις καθιστούν διαχειρίσιμες και εφαρμόσιμες σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Οι τεχνικές και τα υλικά που χρησιμοποιούνται μπορούν να επιλεγθούν ανάλογα με την ανάγκη της εκάστοτε εφαρμογής και να τροποποιηθούν αναλόγως, ή ακόμα και να συνδυαστούν.

Επιπλέον, με χρήση κατάλληλων τεχνικών και υλικών είναι δυνατό να βελτιωθούν συγκεκριμένες ιδιότητες των υλικών, όπως η αντοχή στο υπεριώδες φως, η αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων, καθώς και η βελτίωση της σταθερότητας του υλικού στην θερμοκρασία. Επίσης με χρήση τεχνικών τροποποίησης όπως συναρμολόγηση κολλοειδών, καθίσταται

δυνατή η τροποποίηση της επιφανειακής ενέργειας, προς βελτίωση των ιδιοτήτων χαμηλής διαβροχής και αυξημένης υδροφοβικότητας (150).

Σημαντικό σε κάθε περίπτωση πάντως είναι η δημιουργία κατάλληλης τραχύτητας χάρις στις ιεραρχικές μικρο-νανο δομές, και η χρήση υλικών με χαμηλή επιφανειακή ενέργεια.

Συνοψίζοντας τις πληροφορίες που αναφέρθηκαν στο εισαγωγικό κομμάτι, προκύπτει ότι οι περισσότερες μελέτες, που αφορούν την έρευνα βιομιμητικών υποστρωμάτων, επικεντρώνονται κυρίως στην μελέτη και αποτύπωση της επιφανειακής δομής των φύλλων του λωτού. Η παρούσα εργασία θα εξετάσει την επίδραση διαφόρων βιολογικών υδρόφοβων δειγμάτων, που δεν έχουν μελετηθεί μέχρι στιγμής, με σκοπό την κατασκευή υπερ-υδρόφοβων υμενίων, χρησιμοποιώντας μία τροποποιημένη διαδικασία παραγωγής βιομιμητικού υποστρώματος, διαφορετική από αυτήν που έχει χρησιμοποιηθεί στις αντίστοιχες βιβλιογραφίες μέχρι στιγμής.

II. Πειραματικό μέρος

Εισαγωγή

Στην παρούσα ενότητα αναπτύσσονται οι πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια της παρούσας διπλωματικής. Το πειραματικό μέρος χωρίζεται σε τρία ξεχωριστά κομμάτια: Το πρώτο κομμάτι των πειραμάτων επικεντρώνεται στην παραγωγή υδρόφοβων εναποθέσεων μυριστικών αλάτων του μαγγανίου και του λανθανίου, πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα χαλκού. Τα πειράματα αυτά αποτελούν μία αναπαραγωγή και τροποποίηση ξεχωριστών πειραμάτων που αναφέρονται στην βιβλιογραφία, και συνδυασμό αυτών (21) (22) (127). Το δεύτερο κομμάτι των πειραμάτων επικεντρώνεται στην δημιουργία βιομιμητικών επιφανειών με αποτύπωσή τους σε βιομιμητικά φιλμ χρυσού. Το τρίτο και τελευταίο κομμάτι συνδυάζει τα δύο προηγούμενα και αφορά την εναπόθεση των υδρόφοβων μυριστικών αλάτων του πρώτου μέρους, στα βιομιμητικά φιλμ χρυσού του δεύτερου μέρους, με σκοπό την βελτίωση της συμπεριφοράς τους από υδρόφοβη σε υπερ-υδρόφοβη.

Κεφάλαιο 6 : Παραγωγή υδρόφοβων επικαλύψεων

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το παρόν κεφάλαιο επικεντρώνεται στο πρώτο κομμάτι του πειραματικού μέρους, και συγκεκριμένα στην παραγωγή υδρόφοβων εναποθέσεων μυριστικών αλάτων πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα χαλκού.

Συνοπτικά, το πρώτο πειραματικό αυτό κομμάτι αρχίζει με την προετοιμασία του μεταλλικού υποστρώματος, την δημιουργία των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, και την ηλεκτροχημική εναπόθεση σε υποστρώματα χαλκού. Επιπλέον μελετώνται οι βέλτιστες συνθήκες χρόνου και δυναμικού εναπόθεσης για κάθε ηλεκτρολυτικό διάλυμα ξεχωριστά.

6.1 Προετοιμασία υποστρώματος εναπόθεσης

Τα δοκίμια χαλκού της συγκεκριμένης ενότητας είχαν διαστάσεις 2cm x 3cm. Τα μισά από αυτά υπέστησαν μηχανική και ηλεκτροχημική λείανση, ενώ τα υπόλοιπα χρησιμοποιήθηκαν ως έχει, έπειτα από απλό καθαρισμό με αποσταγμένο νερό και ακετόνη. Τα πειράματα

διεξήχθησαν, με σκοπό να επιβεβαιωθεί ότι η αλλαγή της τραχύτητας του υποστρώματος επηρεάζει την γωνία επαφής.

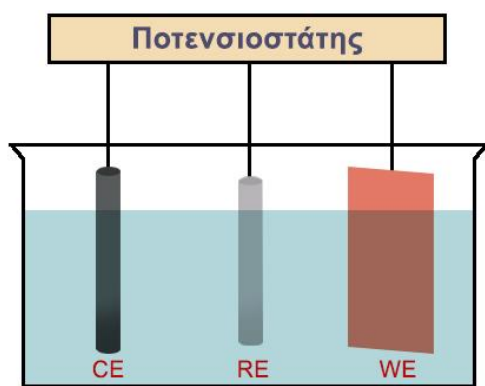
6.1.1 Μηχανική λείανση

Δοκίμια χαλκού διαστάσεων 2cm x 3cm κόπηκαν και λειάνθηκαν με χαρτιά λείανσης (silicon carbide) κλίμακας 500 έως 800. Στην συνέχεια ακολούθησε καθαρισμός τους με απεσταγμένο νερό και ακετόνη. Τέλος τα δοκίμια αφέθηκαν να στεγνώσουν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

6.1.2 Ηλεκτροχημική λείανση

Όσα δοκίμια χαλκού στίλβωθηκαν μηχανικά, λειάνθηκαν στην συνέχεια και ηλεκτροχημικά. Η διαδικασία ηλεκτροχημικής λείανσης που χρησιμοποιήθηκε αποτελεί αναπαραγωγή της αντίστοιχης διεργασίας στίλβωσης που ακολουθήθηκε στα πειράματα της βιβλιογραφίας (127).

Η ηλεκτρολυτική λείανση εκτελέστηκε σε σύστημα τριών ηλεκτροδίων (Σχήμα 6.36). Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα δοκίμια χαλκού που είχαν υποστεί μηχανική λείανση. Ως αναφορά χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl (KCl, sat.) και ως αντίθετο ηλεκτρόδιο μία ράβδος γραφίτη.



Σχήμα 6.36: Σχεδιάγραμμα διάταξης ηλεκτροχημικής λείανσης. CE: ράβδος γραφίτη, RE: ηλεκτρόδιο Ag/AgCl (KCl, sat.), WE: δοκίμιο χαλκού.

Το διάλυμα ηλεκτρόλυσης αποτελούνταν από υδατικό διάλυμα 17.5g Na₂CO₃, 2.5g KOH, 2.5 CH₃(CH₂)₁₁SO₄Na (Sodium dodecyl sulfate, SDS) σε 250ml νερού, το οποίο είχε αναδευτεί προηγουμένως σε μαγνητικό αναδευτήρα μέχρι πλήρους ομογενοποίησης. Η ηλεκτρολυτική λείανση έγινε γαλβανοστατικά για 3 λεπτά, με πυκνότητα ρεύματος 20mA/cm² σε

ποτενσιοστάτη Potentiostat/Galvanostat Model 263 A, της Princeton Applied Research. Μετά την ηλεκτροχημική λείανση, και ακριβώς πριν την εναπόθεση των υδρόφοβων επικαλύψεων, τα δοκίμια ενεργοποιήθηκαν σε διάλυμα HCl 10% για 25 δευτερόλεπτα, και ακολούθησε έκπλυσή τους με απεσταγμένο νερό και ακετόνη.

Οι παραπάνω προεπεξεργασίες αποτελούν την προετοιμασία του υποστρώματος πριν την διαδικασία της εναπόθεσης. Σημειώνεται ότι για λόγους σύγκρισης, τα μισά δοκίμια χαλκού λειάνθηκαν μηχανικά και ηλεκτρολυτικά, ενώ τα υπόλοιπα όχι.

6.2 Καθοδική εναπόθεση υδρόφοβων επικαλύψεων

Έπειτα από την προετοιμασία των υποστρωμάτων με ή χωρίς λείανση, ακολούθησε η εναπόθεση υδρόφοβων αλάτων. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η διαφορά στην γωνία επαφής μεταξύ των προεπεξεργασμένων και των μη προεπεξεργασμένων δειγμάτων. Η εναπόθεση των υδρόφοβων υμενίων από τα μυριστικά διαλύματα μελετήθηκε αρχικά στα μη προεπεξεργασμένα δοκίμια χαλκού, με σκοπό να επιβεβαιωθεί η αναπαραγωγή των πειραμάτων και η δημιουργία υδρόφοβων υμενίων, όπως αυτά περιγράφονται στην αντίστοιχη βιβλιογραφία (21) (22). Έπειτα, επαναλήφθηκε η διαδικασία της εναπόθεσης στα προεπεξεργασμένα δείγματα, με ίδιες συνθήκες εναπόθεσης, και μελετήθηκε η επιρροή της επεξεργασίας του υποστρώματος στην γωνία επαφής, την συνάφεια και την ποιότητα των επικαλύψεων.

6.2.1 Προετοιμασία ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων

Για λόγους σύγκρισης, οι εναποθέσεις στα δοκίμια χαλκού πραγματοποιήθηκαν για δύο ξεχωριστά ηλεκτρολυτικά διαλύματα: Ένα μυριστικό διάλυμα λανθανίου, και ένα μυριστικό διάλυμα μαγγανίου.

Το διάλυμα εναπόθεσης μυριστικών αλάτων του λανθανίου αποτελείτο από προσθήκη 4.230 g LaCl₃ (συγκέντρωση 0.076 M) και 13.70 g CH₃(CH₂)₁₂COOH (μυριστικό οξύ) σε διάλυμα 150ml αιθανόλης (καθαρότητα ≥98%), υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση, μέχρι σχηματισμού ομογενούς διαλύματος. Το χρώμα του διαλύματος, έπειτα από την πλήρη διάλυση των αντιδραστηρίων, ήταν διαφανές.

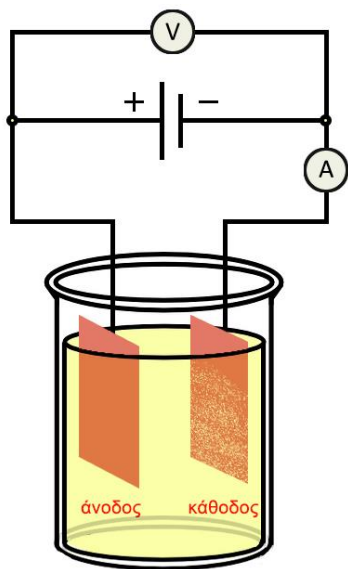
Αντίστοιχα, το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση υδρόφοβων υμενίων μυριστικών αλάτων του μαγγανίου αποτελείτο από προσθήκη 2.00 g MnCl₂ (συγκέντρωση

0.106 M) και 3.426 g μυριστικού οξέος, σε διάλυμα 150ml αιθανόλης (καθαρότητα $\geq 98\%$), υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση, μέχρι σχηματισμού ομογενούς διαλύματος. Το χρώμα του διαλύματος, έπειτα από την πλήρη διάλυση των αντιδραστηρίων, ήταν επίσης διαφανές.

Σημειώνεται ότι οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων, όπως αυτές αναφέρθηκαν παραπάνω, λήφθηκαν από την αντίστοιχη βιβλιογραφία (21) (22), καθώς αποτελούν τις συγκεντρώσεις αυτές, για τις οποίες η γωνία επαφής, την οποία σχηματίζει μία σταγόνα νερού με την επιφάνεια των αντίστοιχων υμενίων, είναι η βέλτιστη.

6.2.2 Ηλεκτροχημική εναπόθεση μυριστικών διαλυμάτων

Η ηλεκτροχημική εναπόθεση των μυριστικών αλάτων έγινε καθοδικά, με επιβολή σταθερής τιμής δυναμικού και για καθορισμένο χρόνο εναπόθεσης για κάθε υμένιο. Πιο αναλυτικά, για τις εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου ο χρόνος εναπόθεσης ήταν 10 λεπτά, και το δυναμικό 25.5 V. Αντίστοιχα για τα υμένια μυριστικών αλάτων του λανθανίου, ο χρόνος εναπόθεσης ήταν 20 λεπτά, με το δυναμικό στα 30 V.



Σχήμα 6.37: Σχεδιάγραμμα συστήματος εναπόθεσης μυριστικών αλάτων σε υποστρώματα χαλκού.

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις συγκεκριμένες εναποθέσεις αποτελείτο από ένα σύστημα δύο ηλεκτροδίων, συνδεδεμένα με μία πηγή Phywe DC. Επιπλέον, έγινε παράλληλη σύνδεση με ένα βολτόμετρο, για την ακριβή μέτρηση του επιβαλλόμενου δυναμικού, και σύνδεση σε σειρά με ένα αμπερόμετρο, για την μέτρηση της πυκνότητας ρεύματος που διερχόταν από τα δοκίμια (Σχήμα 6.37). Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε το εκάστοτε

δοκίμιο χαλκού, ενώ ως αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ένα καθαρό ηλεκτρόδιο χαλκού, αντίστοιχων διαστάσεων.

Σημειώνεται ότι πριν την εναπόθεση, και τα δύο ηλεκτρολυτικά διαλύματα ήταν διαυγή, ενώ μετά από επιβολή δυναμικού και ολοκλήρωση ενός πειράματος εναπόθεσης, το χρώμα και των δύο διαλυμάτων άλλαξε προς ένα αχνό κίτρινο (Σχήμα 6.38).



Σχήμα 6.38: Διάταξη ηλεκτροχημικής εναπόθεσης για εναπόθεση μυριστικού άλατος του μαγγανίου σε υπόστρωμα χαλκού.

Αμέσως μετά την εναπόθεση, τα ηλεκτρόδια εργασίας αφαιρέθηκαν από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα, και έγινε εναλλάξ έκπλυση τους με αποσταγμένο νερό και αιθανόλη (καθαρότητα $\geq 98\%$) είκοσι φορές συνολικά. Τα δοκίμια αφήθηκαν τέλος να στεγνώσουν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες για τουλάχιστον μία ώρα.

6.3 Μελέτη βέλτιστων συνθηκών εναπόθεσης: Επίδραση χρόνου και δυναμικού στην γωνία επαφής και τη συνάφεια

Έπειτα από την επιβεβαίωση δημιουργίας υδρόφοβων εναποθέσεων και για τα δύο μυριστικά διαλύματα ηλεκτροχημικής εναπόθεσης που εξετάζονται στην παρούσα εργασία, θεωρήθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η επίδραση διαφόρων παραγόντων εναπόθεσης στην ποιότητα του λεπτού υμενίου, στην υδροφοβικότητα αυτού (γωνία επαφής) και την συνάφειά

του με το νερό. Οι κύριοι παράγοντες που μελετήθηκαν ήταν ο χρόνος εναπόθεσης και το δυναμικό, ενώ δόθηκε και παράλληλα καταγράφηκε και η πυκνότητα ρεύματος.

Για τον σκοπό αυτό, προετοιμάστηκαν δοκίμια φύλλων χαλκού διαστάσεων 1.5cm x 3cm, τα οποία λειάνθηκαν αρχικά μηχανικά με χαρτιά λείανσης 500 έως 800 και καθαρίστηκαν με απεσταγμένο νερό και ακετόνη πριν την ηλεκτροεναπόθεση μυριστικών αλάτων.

Έπειτα από τον καθαρισμό και την προετοιμασία του υποστρώματος, ακολούθησε η ηλεκτροχημική εναπόθεση των δύο μυριστικών αλάτων, στην διάταξη που περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα. Πιο συγκεκριμένα, οκτώ από τα προετοιμασμένα δοκίμια χαλκού υπέστησαν εναπόθεση μυριστικών αλάτων του μαγγανίου, και επτά άλλα δοκίμια υπέστησαν εναπόθεση μυριστικών αλάτων του λανθανίου. Σε κάθε δείγμα μελετήθηκε η εναπόθεση για διαφορετικές συνθήκες χρόνου και δυναμικού, ενώ καταγράφηκε και η πυκνότητα ρεύματος στην αρχή και στο τέλος της εναπόθεσης για το εκάστοτε δείγμα. Οι συνθήκες εναπόθεσης που μελετήθηκαν σε κάθε δείγμα αναγράφονται πιο συγκεκριμένα στους Πίνακες 1 και 2. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίδια με αυτήν της προηγούμενης ενότητας.

Πίνακας 1: Συγκεντρωτικά στοιχεία δοκιμίων, για την σειρά πειραμάτων μελέτης επίδρασης χρόνου και δυναμικού εναπόθεσης στην γωνία επαφής των εναποθέσεων μυριστικού άλατος του μαγγανίου.

Χρόνος Εναπόθεσης	Δυναμικό	Πυκν. Ρεύματος (έναρξη)	Πυκν. Ρεύματος (τέλος)
1 λεπτό	10 V	1.2mA/cm ²	0.5mA/cm ²
2 λεπτά	15 V	1.9mA/cm ²	0.8mA/cm ²
5 λεπτά	15 V	2.1mA/cm ²	0.4mA/cm ²
9 λεπτά	20 V	1.9mA/cm ²	0.2mA/cm ²
13 λεπτά	25 V	2.3mA/cm ²	0.1mA/cm ²
17 λεπτά	30 V	2.2mA/cm ²	0.1mA/cm ²
21 λεπτά	30 V	2.2mA/cm ²	0.1mA/cm ²
25 λεπτά	30 V	2.2mA/cm ²	0.5mA/cm ²

Σημειώνεται ότι για τον Πίνακα 1, μεταξύ των δειγμάτων με χρόνο εναπόθεσης 2 και 5 λεπτών μελετάται η επίδραση του χρόνου για το ίδιο δυναμικό. Για τα δοκίμια με χρόνο εναπόθεσης 9 και 13 λεπτών, μελετάται η επίδραση αύξησης τόσο του χρόνου όσο και του δυναμικού. Τέλος για τα δείγματα με χρόνο εναπόθεσης 17, 21, και 25 λεπτών μελετάται η επίδραση του χρόνου για μεγάλες τιμές δυναμικού.

Πίνακας 2: Συγκεντρωτικά στοιχεία δοκιμίων, για την σειρά πειραμάτων μελέτης επίδρασης χρόνου και δυναμικού εναπόθεσης στην γωνία επαφής εναποθέσεων μυριστικού άλατος του λανθανίου.

Χρόνος Εναπόθεσης	Δυναμικό	Πυκν. Ρεύματος (έναρξη)	Πυκν. Ρεύματος (τέλος)
2 λεπτά	20V	2.2mA/cm ²	1.1mA/cm ²
5 λεπτά	20V	2.0mA/cm ²	0.7mA/cm ²
9 λεπτά	25V	2.0mA/cm ²	1.0mA/cm ²
13 λεπτά	25V	2.1mA/cm ²	1.0mA/cm ²
17 λεπτά	30V	2.0mA/cm ²	0.5mA/cm ²
21 λεπτά	30V	2.1mA/cm ²	0.2mA/cm ²
25 λεπτά	30V	2.5mA/cm ²	0.3mA/cm ²

Στον Πίνακα 2 σημειώνεται ότι μεταξύ των δειγμάτων με χρόνο εναπόθεσης 2 και 5 λεπτών, μελετάται η επίδραση του χρόνου για το ίδιο δυναμικό. Το ίδιο συμβαίνει και για τα δείγματα με χρόνο εναπόθεσης 9 και 13 λεπτών, καθώς και για αυτά των 17, 21, και 25 λεπτών.

Μετά από κάθε πείραμα εναπόθεσης, το εκάστοτε δοκίμιο που αποτελούσε το ηλεκτρόδιο εργασίας απομακρύνθηκε από το διάλυμα εναπόθεσης, και έγινε εναλλάξ πλύση του με απεσταγμένο νερό και απόλυτη αιθανόλη (καθαρότητα $\geq 98\%$) είκοσι φορές συνολικά. Έπειτα τα δείγματα τοποθετήθηκαν υπό κλίση 20° και αφέθηκαν να στεγνώσουν σε ατμοσφαιρικό αέρα για τουλάχιστον 1 ώρα.

Κεφάλαιο 7 : Παραγωγή βιομιμητικών επιφανειών

Το παρόν κεφάλαιο επικεντρώνεται στο δεύτερο κομμάτι του πειραματικού μέρους, και συγκεκριμένα στην παραγωγή βιομιμητικών επιφανειών, με σκοπό την χρήση τους ως υποστρώματα εναπόθεσης.

Συνοπτικά, το δεύτερο πειραματικό αυτό κομμάτι αρχίζει με την επιλογή των κατάλληλων βιολογικών δειγμάτων προς αναπαραγωγή της επιφανειακής τους δομής, στην συνέχεια περιγράφει την προετοιμασία της γέλης αποτύπωσης, και τέλος τον τρόπο μεταφοράς των επιφανειακών λεπτομερειών των βιολογικών δειγμάτων από την γέλη αποτύπωσης σε βιομιμητικά φιλμ χρυσού.

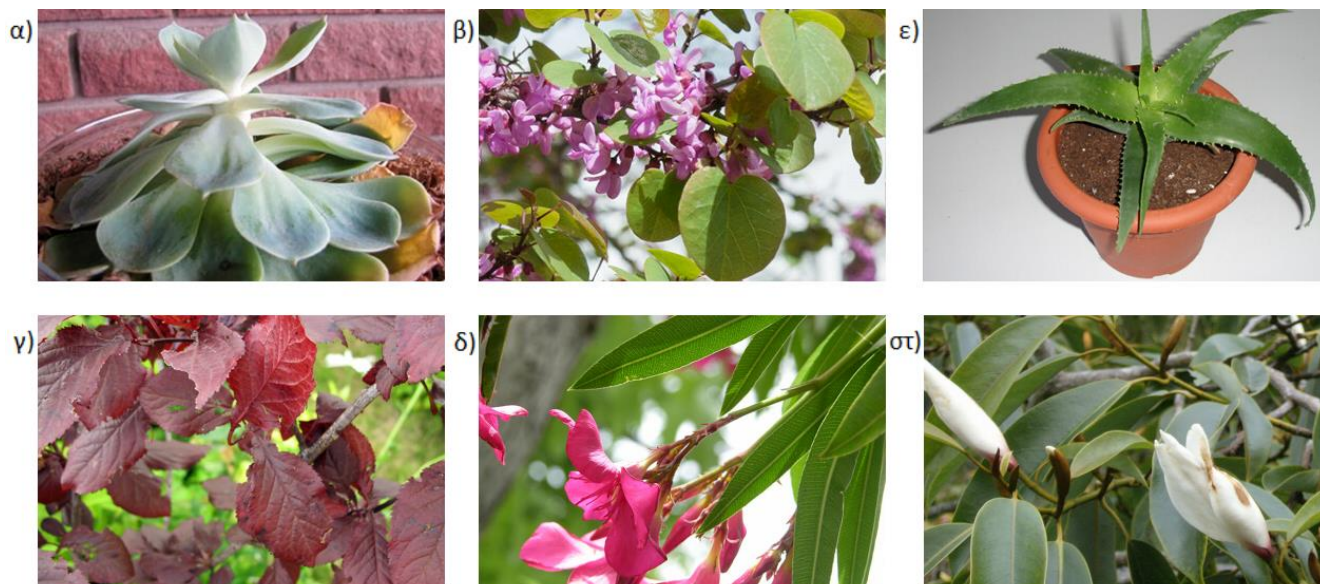
7.1 Επιλογή φυτών

Διάφορα φυτά, με καλές ιδιότητες απώθησης νερού από την επιφάνεια των φύλλων τους, προμηθεύτηκαν από το Φυτώριο Ιωαννίδη (Χαλάνδρι, Αθήνα). Σπόροι λωτού αγοράστηκαν από το φυτώριο World Wonders Gardens (Ηνωμένο Βασίλειο), και καλλιεργήθηκαν στο εργαστήριο. Η επιλογή των βιολογικών δειγμάτων τα οποία επρόκειτο να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή των αντίστοιχων βιομιμητικών φιλμ, έγινε με βάση την υδροφοβικότητά τους.

Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν τα φυτά εκείνα, τα οποία παρουσίαζαν την μεγαλύτερη γωνία επαφής, συνεπώς και την μεγαλύτερη υδροφοβικότητα. Ένα επιπλέον κριτήριο για την επιλογή των βιολογικών δειγμάτων ήταν η συνάφεια (adhesion) μεταξύ σταγόνας νερού και επιφάνειας βιολογικού δείγματος, καθώς και η συγκράτηση της σταγόνας από το φύλλο κάθε φυτού. Επιλέχθηκαν τα φυτά εκείνα τα οποία απωθούσαν το νερό λόγω της μηδαμινής τους συνάφειας.

Ένα επιπλέον κριτήριο επιλογής των βιολογικών δειγμάτων αποτελούσε η επιφανειακή σύσταση. Ορισμένα φύλλα φυτών παρουσίαζαν υδρόφοβη συμπεριφορά χάρις σε μία στρώση «χνουδιού» στην επιφάνειά τους. Τέτοιες επιφάνειες είναι ακατάλληλες προς αποτύπωση, συνεπώς προτιμήθηκαν φυτά με πιο λείες επιφάνειες. Τέλος, ευαίσθητα βιολογικά δείγματα όπως πέταλα ρόδων κρίθηκαν επίσης ακατάλληλα, λόγω της χαμηλής τους ανθεκτικότητας στα αντιδραστήρια αποτύπωσης. Για τον λόγο αυτό η επιλογή έγινε επίσης με βάση την ανθεκτικότητα, η οποία απαντάται συχνά στα παχύφυτα.

Στο σύνολό τους εξετάστηκαν τα παρακάτω φυτά : Αλόη (*Aloe vera*), δαμασκηιά (*Prunus Nigra*), κέρκις (*Cercis siliquastrum*), νούφαρο (*Nelumbo nucifera*), εχεβέρια (*Echeveria runyonii*), πέταλο τριανταφυλλιάς (*Rose rubiginosa*), πικροδάφνη (*Nerium oleander*), μανόλια (*Magnolia Michelia doltsopa*) (Σχήμα 6.39).



Σχήμα 6.39: Φωτογραφίες φυτών που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία: (α) Εχεβέρια; (β) Κέρκισ; (γ) Αλόη; (δ) Δαμασκηλιά; (ε) Πικροδάφνη (στ) Μανόλια.

7.2 Παραγωγή γέλης αποτύπωσης

Με σκοπό να ληφθεί η επιφανειακή δομή ενός βιολογικού δείγματος προς παραγωγή ενός βιομιμητικού υποστρώματος, είναι σημαντικό να παρασκευαστεί ένα υγρό, το οποίο έπειτα από επάλειψη του πάνω στην εκάστοτε επιφάνεια, να εισχωρεί με ικανοποιητικό βαθμό στην δομή του βιολογικού δείγματος, και στην συνέχεια να σταθεροποιείται. Με τον τρόπο αυτό καθίσταται δυνατή η αποτύπωση της επιφανειακής δομής του βιολογικού δείγματος σε μία βιομιμητική μεμβράνη. Σημειώνεται ότι η βιομιμητική αυτή μεμβράνη αποτελεί πλέον ένα «καλούπι», με το αντίθετο (αρνητικό) αποτύπωμα της αρχικής βιολογικής επιφάνειας. Τέλος είναι σημαντικό το εν λόγω καλούπι να διαχωρίζεται εύκολα και πλήρως από το αρχικό βιολογικό δείγμα, χωρίς να καταστρέφεται, και χωρίς να είναι ψαθυρό ή ευαίσθητο στις μηχανικές τάσεις.

Έπειτα από βιβλιογραφική ανασκόπηση (23) (24), διαπιστώθηκε ότι μία από τις γέλες που χρησιμοποιούνται ευρέως για αντίστοιχους σκοπούς είναι η οξική κυτταρίνη. Η οξική κυτταρίνη είναι ένας οξικός εστέρας της κυτταρίνης, και αποτελεί μία θερμοπλαστική ουσία, η οποία αντιδρά εύκολα με πλαστικοποιητές. Επιπλέον, η οξική κυτταρίνη είναι διαλυτή σε πολλούς κοινούς διαλύτες, και ιδιαίτερα στην ακετόνη και άλλους οργανικούς διαλύτες. Τέλος,

τα περισσότερα διαλύματα της οξικής κυτταρίνης είναι υδρόφιλα, παρουσιάζοντας καλή μεταφορά υγρού και εξαιρετική απορρόφηση.

Η δημιουργία της γέλης αποτύπωσης έγινε με λήψη 10ml απόλυτης ακετόνης (καθαρότητα >99.97%), και 4 g οξικής κυτταρίνης, μοριακού βάρους 100.000MW. Η συγκεκριμένη ποσότητα της οξικής κυτταρίνης προστέθηκε σταδιακά στον όγκο της ακετόνης, υπό συνεχή μηχανική ανάδευση με ράβδο. Κάθε καινούργια ποσότητα κυτταρίνης προστίθετο όταν η προηγούμενη ποσότητα είχε διαλυθεί πλήρως στην ακετόνη, και αφού το διάλυμα είχε γίνει πάλι διαφανές. Με τον τρόπο αυτό παράχθηκε μία διαφανής γέλη αποτύπωσης, με ενδιάμεσο ιξώδες.

Σημειώνεται ότι η γέλη ακετόνης/οξικής κυτταρίνης έπρεπε να αναδεύεται προσεκτικά και αργά, έτσι ώστε να μην παραχθούν φυσαλίδες στο εσωτερικό της. Σε περίπτωση που όντως εγκλωβίστηκε αέρας, το διάλυμα αφέθηκε να ηρεμήσει μέχρις ότου απομακρυνθούν οι φυσαλίδες. Επιπλέον, σε περιπτώσεις που η γέλη ήταν πολύ ιξώδης, έγινε προσθήκη μερικών σταγόνων ακετόνης, με σκοπό η γέλη να καταστεί πάλι ελαφρά πιο λεπτότευση.

Η ποσότητα των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή της γέλης αποτύπωσης, προέκυψε έπειτα από πειράματα και δοκιμές ανάμιξης διαφόρων όγκων και ποσοτήτων των δύο αντιδραστηρίων, καθώς η ακριβής αναλογία των αντιδραστηρίων δεν αναφερόταν στην αντίστοιχη βιβλιογραφία. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων διαπιστώθηκε ότι ο λόγος των αντιδραστηρίων παίζει σημαντικό ρόλο στην ποιότητα της γέλης που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του βιομιμητικού φιλμ.

Πιο συγκεκριμένα, η γέλη που παράγεται δεν πρέπει να είναι πολύ πηχτή, έτσι ώστε να είναι εφικτή η εισχώρησή της στην δομή του βιολογικού δείγματος. Από την άλλη θα πρέπει να αποφευχθεί πολύ λεπτότευση μορφή της γέλης, καθώς με την ρήψη της στην επιφάνεια σχηματίζονται κενά και πόροι έπειτα από την στερεοποίησή της, οδηγώντας σε ένα βιομιμητικό φιλμ με ασυνέχειες και οπές στην επιφάνειά του.

7.3 Παραγωγή αρνητικών μεμβρανών κυτταρίνης

Για την δημιουργία των αρνητικών μεμβρανών κυτταρίνης (καλούπια), έγινε λήψη ποσότητας της γέλης αποτύπωσης που παρασκευάστηκε στην προηγούμενη ενότητα. Η γέλη αυτή απλώθηκε πάνω στην επιθυμητή επιφάνεια των βιολογικών δειγμάτων, τα οποία είχαν τοποθετηθεί υπό κλήση 30 έως 45 μοιρών, έπειτα από καθαρισμό τους με αέριο άζωτο, ώστε

να απομακρυνθούν τυχόν σκόνες και ακαθαρσίες. Η γέλη αποτύπωσης αφέθηκε να απλωθεί σε όλη την επιφάνεια των βιολογικών δειγμάτων, και η κάλυψη ορισμένων σημείων υποβοηθήθηκε με μία γυάλινη ράβδο, όπου αυτό ήταν αναγκαίο (Σχήμα 7.40).



Σχήμα 7.40: Ρευστό διάλυμα αποτύπωσης οξικής κυτταρίνης/ακετόνης πάνω σε φύλλο αλόης.

Στην συνέχεια, τα βιολογικά δείγματα με την γέλη αποτύπωση επάνω τους αφέθηκαν να στεγνώσουν υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες και υπό κλίση, μέχρι η γέλη να στερεοποιηθεί. Η σταθεροποίηση πραγματοποιείται καθώς ο διαλύτης (ακετόνη) είναι εξαιρετικά πτητικός, και οδηγεί στην δημιουργία μίας άσπρης μεμβράνης (Σχήμα 7.41).



Σχήμα 7.41: Φωτογραφία ημι-στερεοποιημένης μεμβράνης οξικής κυτταρίνης, πάνω σε νεαρό φύλλο λωτού. Μερικός διαχωρισμός από την επιφάνεια του βιολογικού δείγματος.

Με την πάροδο του χρόνου, η μεμβράνη κυτταρίνης άρχισε να διαχωρίζεται από μόνο της από το βιολογικό δοκίμιο, ενώ σε σημεία όπου αυτό δεν ήταν εφικτό, ο διαχωρισμός υποβοηθήθηκε με απαλές μηχανικές κινήσεις. Σημειώνεται ότι η μεμβράνη κυτταρίνης έχει αποτυπωμένη την αρνητική (αντίθετη) δομή του εκάστοτε φυτού, πράγμα εμφανές ακόμα και μακροσκοπικά, αποτελώντας έτσι ένα καλούπι (Σχήμα 7.42).



Σχήμα 7.42: Αρχικό φύλλο νεαρού λωτού (αριστερά) και πλήρως διαχωρισμένη μεμβράνη κυτταρίνης, που παράχθηκε αποτυπώνοντας την επιφανειακή δομή αυτού (δεξιά).

Οι μεμβράνες αποτύπωσης, οι οποίες παράχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία, καθώς και διάφορες λεπτομέρειες σχετικά με το αρχικό βιολογικό υπόστρωμα αναφέρονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Συνοπτικά στοιχεία των μεμβρανών κυτταρίνης που παράχθηκαν.

Αρίθμηση βιομ. μεμβράνης	Αρχικό βιολογικό δείγμα	Καθαρισμός βιολογικού δείγματος
#1	Φύλλο αλόης	Καθαρισμός με N ₂
#2	Φύλλο εχεβέριας	Καθαρισμός με N ₂
#3	Φύλλο κέρκις	Καθαρισμός με N ₂
#4	Φύλλο αλόης	Καθαρισμός με N ₂
#5	Φύλλο εχεβέριας	Ξήρανση στους 50° για 30 min, καθαρισμός με N ₂
#6	Φύλλο κέρκις	Καθαρισμός με N ₂
#7	Φύλλο αλόης	Καθαρισμός με N ₂
#8	Φύλλο νούφαρου	Πλύση με απεστ. H ₂ O
#9	Φύλλο νούφαρου	Πλύση με απεστ. H ₂ O

Στο σημείο αυτό σημειώνεται ότι παράχθηκαν βιομιμητικές μεμβράνες κυτταρίνης και από άλλα φυτά, τα οποία όμως δεν χρησιμοποιήθηκαν εν τέλει, λόγω δυσκολίας στον διαχωρισμό τους από το αρχικό βιολογικό δείγμα (περίπτωση πέταλων ρόδου και φύλλων δαμασκηιάς), ή λόγω ακαταλληλότητας του παραχθέντος βιομιμητικού φιλμ (παρουσία πολλών φυσαλίδων, ατελειών και οπών πάνω στο φιλμ, κ.α.), καθώς και λόγω ατελούς αποτύπωσης (περίπτωση μανόλιας).

7.4 Παραγωγή βιομιμητικών υποστρωμάτων χρυσού

Η χρήση της γέλης αποτύπωσης οδήγησε στην δημιουργία μεμβρανών κυτταρίνης, που παρουσίαζαν την αρνητική επιφανειακή δομή των αρχικών βιολογικών δειγμάτων. Για την διεκπεραίωση των πειραμάτων που ακολουθούν, απαιτούνται θετικές επιφανειακές δομές, οι οποίες πρέπει να είναι αγώγιμες, ώστε να είναι εφικτή η διαδικασία της ηλεκτροχημικής εναπόθεσης. Για τον λόγο αυτό, οι αρνητικές μεμβράνες κυτταρίνης επιχρυσώθηκαν, και το στρώμα χρυσού διαχωρίστηκε από αυτές, παράγοντας με τον τρόπο αυτό ένα αγώγιμο, θετικό αποτύπωμα.

Πιο συγκεκριμένα, οι μεμβράνες κυτταρίνης που παράχθηκαν στην προηγούμενη ενότητα, τοποθετήθηκαν κάτω από βάρη, ώστε να είναι πιο επίπεδες. Στην συνέχεια κόπηκαν σε κομμάτια διαστάσεων 30mm x 30mm, και επιχρυσώθηκαν με τα όργανα επιχρύσωσης Agar Auto Sputter Coater και Emitech SC7629 Sputter Coater, υπό συνθήκες κενού (Σχήμα 7.43, και Σχήμα 7.44).



Σχήμα 7.43: Όργανο επιχρύσωσης: Agar Auto Sputter Coater.



Σχήμα 7.44: Όργανο επιχρύωσης: Emitech SC7629 Sputter Coater

Στο πρώτο όργανο η επιχρύωση έγινε υπό συνθήκες κενού και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, στα 40mA, για χρόνο επιχρύωσης 2-5 λεπτά. Στο δεύτερο όργανο η επιχρύωση διεξήχθη υπό παρόμοιες συνθήκες, στα 18 mA, για χρόνο επιχρύωσης 4 λεπτών. Τα δείγματα κυτταρίνης δεν ξηράθηκαν πριν την επιχρύωση. Ο μέγιστος χρόνος επιχρύωσης ήταν 9 λεπτά, παράγοντας ένα στρώμα χρυσού, πάχους 70-100 nm. Μετά το πέρας και των δύο επιχρυσώσεων, οι μεμβράνες κυτταρίνης παρουσίαζαν χαρακτηριστική χρυσή επίστρωση (Σχήμα 7.45).



Σχήμα 7.45: Επιχρυσωμένες μεμβράνες κυτταρίνης.

Σημειώνεται ότι ο ελάχιστος απαιτούμενος χρόνος επιχρύωσης ήταν τα 6 λεπτά, καθώς για μικρότερο χρόνο, το πάχος του στρώματος χρυσού ήταν εξαιρετικά λεπτό, και διαλυόταν

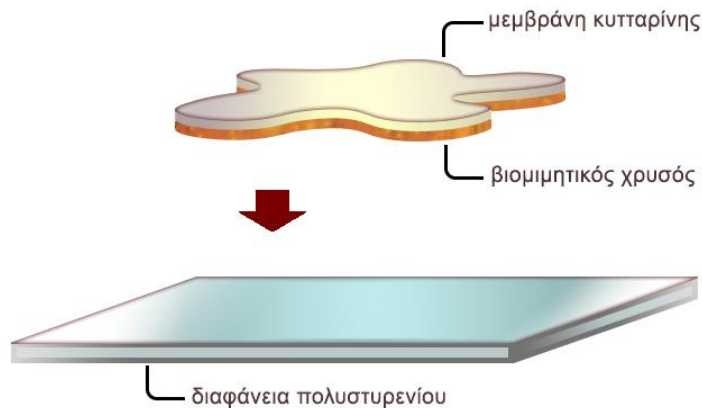
έπειτα από διαχωρισμό από τη μεμβράνη κυτταρίνης, με αποτέλεσμα η παραγωγή αυτοτελών υποστρωμάτων χρυσού να είναι αδύνατη.

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται συνοπτικά οι χρόνοι επιχρυσώσης για κάθε μεμβράνη κυτταρίνης και όργανο. Σημειώνεται ότι για την μεμβράνη εχεβέριας (#2) δεν πραγματοποιήθηκαν οι επιχρυσώσεις 2 και 3, καθώς αυτή χρησιμοποιήθηκε σε ένα πείραμα ελέγχου εναπόθεσης χαλκού για αύξηση του πάχους της. Δεύτερον, για την μεμβράνη αλόης (#7) η δεύτερη επιχρυσώση δεν καταχωρείται ως πλήρως έγκυρη, καθώς η μεμβράνη βρέθηκε εκτός της επιφάνειας της βάσης του οργάνου. Τέλος, οι μεμβράνες κυτταρίνης από νούφαρο δεν επιχρυσώθηκαν, καθώς είχαν παραχθεί απλά για λόγους σύγκρισης.

Πίνακας 4: Σύνοψη χρόνων επιχρυσώσης για κάθε μεμβράνη κυτταρίνης.

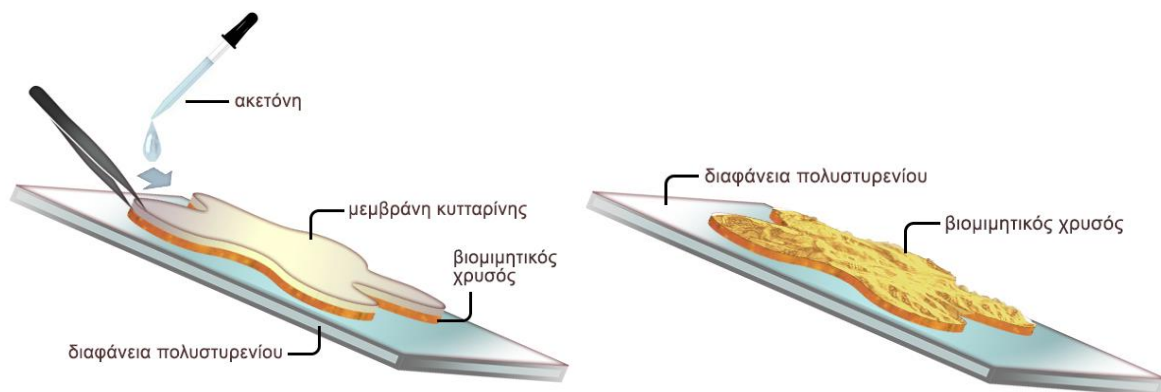
Αρίθμηση βιομ. μεμβράνης	Αρχικό βιολογικό δείγμα	Επιχρυσώση 1 (όργανο 1) 2 min	Επιχρυσώση 2 (όργανο 1) 3 min	Επιχρυσώση 3 (όργανο 1) 4 min	Συνολικός χρόνος επιχρυσώσης
#1	Αλόη	✓	✓	✓	9 min
#2	Εχεβέρια	✓	-	-	2 min
#3	Κέρκις	✓	✓	✓	9min
#4	Αλόη	✓	✓	✓	9 min
#5	Εχεβέρια	✓	✓	✓	9 min
#6	Κέρκις	✓	✓	✓	7 min
#7	Αλόη	✓	~	✓	6 min
#8	Νούφαρο	-	-	-	0 min
#9	Νούφαρο	-	-	-	0 min

Στην συνέχεια, οι επιχρυσωμένες μεμβράνες κυτταρίνης κόπηκαν σε μικρότερα κομμάτια, διαστάσεων 5 mm x 7 mm, και τοποθετήθηκαν πάνω σε διαφάνειες πολυστυρενίου, μεγέθους 20mm x 20mm. Πιο συγκεκριμένα, οι μεμβράνες κυτταρίνης τοποθετήθηκαν με την επιχρυσωμένη πλευρά τους προς τα κάτω, ενώ η μη επιχρυσωμένη πλευρά της οξικής κυτταρίνης έδειχνε προς τα πάνω, και ήταν εκτεθειμένη στον αέρα (Σχήμα 7.46).



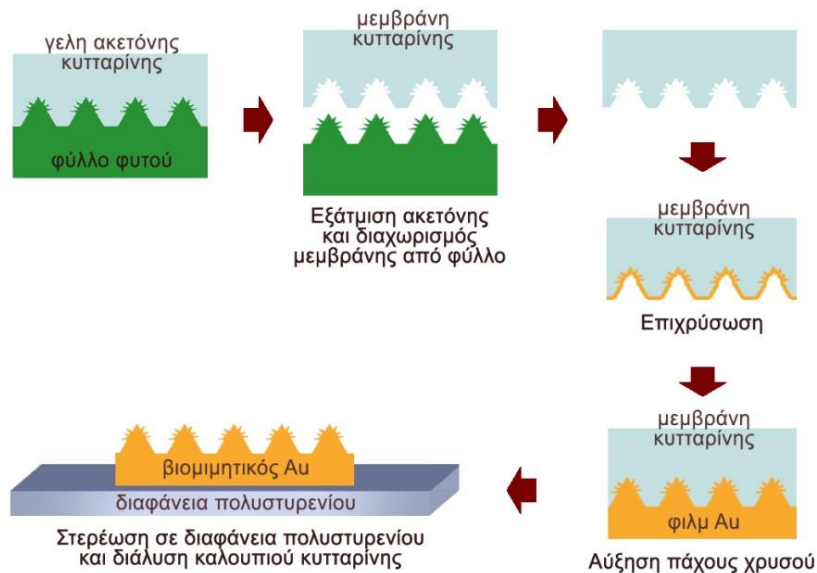
Σχήμα 7.46: Σχηματική απεικόνιση στερέωσης βιομιμητικού χρυσού.

Καθώς το καλούπι της κυτταρίνης ήταν πλέον περιττό, έπρεπε να απομακρυνθεί και να διαχωριστεί από το στρώμα χρυσού, έτσι ώστε να εμφανιστεί η επιθυμητή επιφάνεια του χρυσού. Ο διαχωρισμός έγινε στρέφοντας την διαφάνεια του πολυστυρενίου υπό κλίση 20°. Τα άνω άκρα της επιχρυσωμένης μεμβράνης κυτταρίνης κρατήθηκαν προσεκτικά με μία τσιμπίδα πάνω στην επιφάνεια της διαφάνειας, και ακολούθησε ρίψη σταγόνων ακετόνης με χρήση σιφωνίου, ξεκινώντας από το πάνω μέρος του δοκίμιου. Η ρίψη ακετόνης οδήγησε σε διάλυση του καλουπιού κυτταρίνης, ενώ η κύλισή της λόγω του κεκλιμένου υποστρώματος βοήθησε στην απομάκρυνση της διαλυμένης κυτταρίνης από το δοκίμιο. Με τον παραπάνω τρόπο εμφανίστηκε το στρώμα χρυσού, το οποίο παρουσίαζε την θετική επιφανειακή δομή, δηλαδή αποτελούσε ένα αντίγραφο της δομής των αρχικών βιολογικών δειγμάτων. Για τον λόγο αυτό τα δοκίμια χαρακτηρίζονται πλέον ως βιομιμητικά φιλμ χρυσού (Σχήμα 7.47).



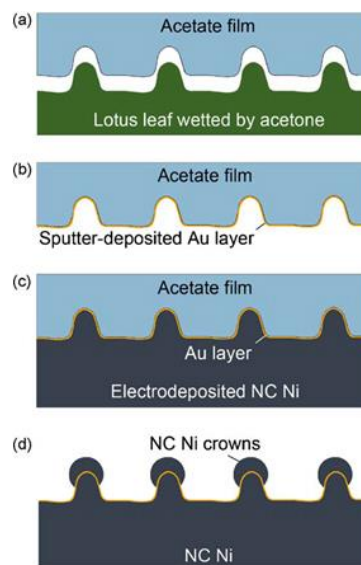
Σχήμα 7.47: Σχηματική απεικόνιση απομάκρυνσης του καλουπιού κυτταρίνης (αριστερά), προς εμφάνιση της βιομιμητικής πλευράς του φιλμ χρυσού (δεξιά).

Με τη παραπάνω διαδικασία παράχθηκαν αυτοτελή δοκίμια βιομιμητικού χρυσού για κάθε ένα από τα τρία βιολογικά δείγματα που επιλέχθηκαν (αλόη, κέρκις και εχεβέρια). Ένα σχεδιάγραμμα της πλήρους διαδικασίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.46.



Σχήμα 7.48: Σχεδιάγραμμα ροής πειραμάτων για παραγωγή βιομιμητικών φιλμ χρυσού.

Σημειώνεται ότι η παραπάνω διαδικασία αποτελεί μία τεχνική διαχωρισμού, η οποία δεν αναφέρεται στις αντίστοιχες βιβλιογραφίες (20) (23) (24). Οι έρευνες, οι οποίες μελέτησαν την αποτύπωση επιφανειακών δομών βιολογικών δειγμάτων με διαλύματα αποτύπωσης και επιχρύσωση, δεν διαχωρίζουν το την μεμβράνη αποτύπωσης από το βιομιμητικό φιλμ χρυσού, ώστε να εμφανίσουν την «θετική», βιομιμητική πλευρά. Αντιθέτως, χρησιμοποιούν την «αρνητική» πλευρά του χρυσού, και κάνουν εναπόθεση μετάλλων επάνω της, και μόνο όταν η εναπόθεση του μετάλλου φτάσει ένα ικανό πάχος, τότε διαχωρίζουν την μεμβράνη αποτύπωση από το μέταλλο (Σχήμα 7.49).



Σχήμα 7.49: Σχηματική απεικόνιση μίας εκ των διεργασιών χρήσης βιομιμητικών υποστρωμάτων για δημιουργία εναποθέσεων με υδροφοβικότητα. (Shafiei 2009)

Στην παρούσα εργασία, η διαχωρισμός γίνεται πριν από την εναπόθεση, οδηγώντας έτσι στο πλεονέκτημα εκμετάλλευσης της βιομημητικής δομής των φιλμ χρυσού. Η διαδικασία είναι πρωτότυπη και κάνει δυνατή την χρήση της «θετικής» πλευράς του βιομημητικού χρυσού ως υπόστρωμα εναπόθεσης όχι μόνο μετάλλων, αλλά και διαφόρων άλλων εναποθέσεων, όπως τα μυριστικά άλατα που μελετώνται παρακάτω.

Κεφάλαιο 8 : Παραγωγή εναποθέσεων πάνω σε βιομημητικά υποστρώματα χρυσού

Το παρόν κεφάλαιο επικεντρώνεται στο τρίτο και τελευταίο κομμάτι του πειραματικού μέρους, και συγκεκριμένα στην παραγωγή υδρόφοβων εναποθέσεων μυριστικών αλάτων πάνω στα βιομημητικά υποστρώματα χρυσού της προηγούμενης ενότητας.

Συνοπτικά, το πειραματικό κομμάτι αυτό αρχίζει με την προετοιμασία ενός δοκιμαστικού δοκιμίου εναπόθεσης νικελίου πάνω σε βιομημητικό υπόστρωμα χρυσού, με σκοπό την διαπίστωση της επιρροής του βιομημητικού χρυσού στην γωνία επαφής. Έπειτα διεξάγεται η εναπόθεση των δύο μυριστικών διαλυμάτων στην επιφάνεια βιομημητικών υποστρωμάτων χρυσού. Το πειραματικό σκέλος κλείνει με μέτρηση των γωνιών επαφής και κύλισης για κάθε δοκίμιο που παράχθηκε κατά το σύνολο των πειραμάτων, καθώς και πειράματα ελέγχου της σταθερότητας των υδρόφοβων εναποθέσεων.

8.1 Έλεγχος δοκιμαστικού δοκιμίου νικελίου

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, απώτερος σκοπός της εργασίας είναι η βελτίωση της υδρόφοβη συμπεριφοράς των επικαλύψεων από υδρόφοβη σε υπερ-υδρόφοβη, μέσω χρήσης βιομημητικών υποστρωμάτων. Για τον λόγο αυτό θεωρήθηκε σκόπιμο να γίνει έλεγχος της δυνατότητας βελτίωσης αυτής, μέσω χρήσης ενός δοκιμαστικού δοκιμίου.

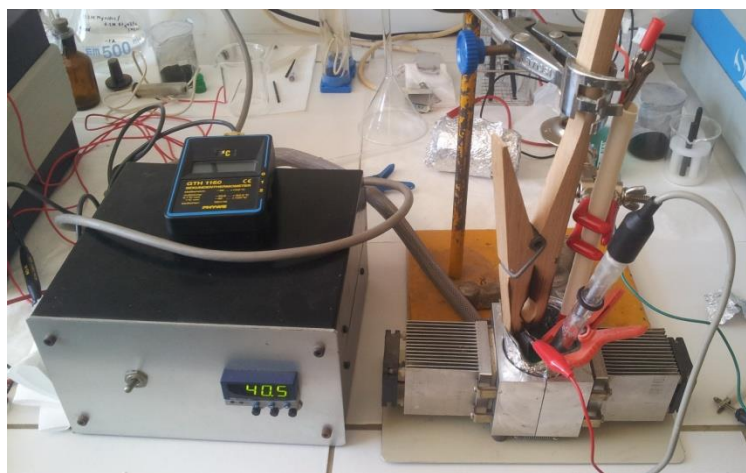
Με τα πειράματα εναπόθεσης πάνω στα μεταλλικά υποστρώματα χαλκού που μελετήθηκαν στο πρώτο πειραματικό κομμάτι, εξετάστηκε η επίδραση της τραχύτητας της επιφάνειας στην υδροφοβικότητα της εναπόθεσης. Στην παρούσα ενότητα εξετάζεται αν ένα

υπόστρωμα με βιομιμητική επιφανειακή δομή έχει επίσης ανάλογη συμπεριφορά και αποτελέσματα.

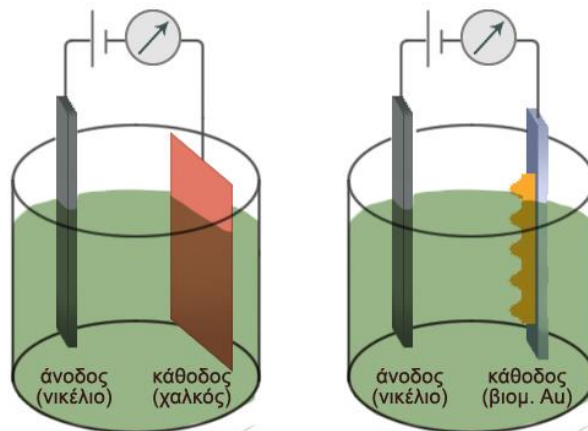
Για τον σκοπό αυτό, μελετάται η επιρροή αυτή μέσω επινικέλωσης ενός βιομιμητικού δοκιμίου, και ενός απλού φύλλου χαλκού.

Πιο συγκεκριμένα, επιλέχθηκε μία μεμβράνη κυτταρίνης από αρχικό βιολογικό δείγμα αλόης, και παρασκευάστηκε ένα βιομιμητικό φιλμ χρυσού με την μέθοδο που περιγράφηκε στις προηγούμενες ενότητες. Για το δοκίμιο χαλκού, ένα δείγμα κόπηκε σε διαστάσεις 3cm x 3cm και καθαρίστηκε με αποσταγμένο νερό και ακετόνη. Στην συνέχεια ακολούθησε εναπόθεση νικελίου πάνω και στα δύο υποστρώματα.

Η παραπάνω επινικέλωση διεξήχθη σε κελί τριών ηλεκτροδίων, με χρήση ποτενσιοστάτη Potentiostat/Galvanostat Model 263 A, της Princeton Applied Research. Το ηλεκτρόδιο εργασίας (βιομιμητικό υπόστρωμα χρυσού και υπόστρωμα χαλκού στις αντίστοιχες εναποθέσεις) χρησιμοποιήθηκε ως κάθοδος, ενώ ως άνοδος χρησιμοποιήθηκε ένα καθαρισμένο φύλλο νικελίου. Τέλος ως αναφορά χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρόδιο καλομέλανα (KCl). Το διάλυμα εναπόθεσης νικελίου αποτελούταν από 45g $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 9g NiCl_2 , 6g HBO_3 και 0.026g SDS σε 200ml αποσταγμένου νερού. Η επινικέλωση έγινε για 15 λεπτά σε εμβαπτισμένη επιφάνεια 2cm x 3cm για το φύλλο χαλκού, και για 1.5 ώρα σε επιφάνεια 5mm x 5mm για το βιομιμητικό φύλλο χρυσού. Η αρχική θερμοκρασία για $t=0 \text{ min}$ ήταν 32°C , ενώ στο τέλος της επινικέλωσης ήταν 37°C . Το αρχικό ρεύμα που διέτρεχε και τα δύο δείγματα ήταν 5mA, ενώ η απόστασή τους ήταν και στις δύο περιπτώσεις 2 cm (Σχήμα 8.50 και 8.51).



Σχήμα 8.50: Διάταξη επινικέλωσης τριών ηλεκτροδίων, με ταυτόχρονη θέρμανση διαλύματος.



Σχήμα 8.51: Σχηματική απεικόνιση συστημάτων εναπόθεσης νικελίου σε φύλλο χαλκού (αριστερά) και σε βιομιμητικό στρώμα χρυσού-αλόης (δεξιά).

Με την παραπάνω διαδικασία δημιουργήθηκε ένα δοκιμαστικό δοκίμιο εναπόθεσης νικελίου πάνω σε λείο υπόστρωμα χαλκού και ένα δοκιμαστικό δοκίμιο εναπόθεσης νικελίου πάνω σε βιομιμητικό υπόστρωμα χρυσού.

Έπειτα από την δημιουργία των δύο δοκιμαστικών δοκιμίων, έγινε μέτρηση της γωνίας επαφής τους, με σκοπό να διαπιστωθεί αν η βιομιμητική μικροδομή του υποστρώματος χρυσού βοήθησε στην βελτίωση της υδρόφοβης συμπεριφοράς, σε σύγκριση με αυτήν της απλής επιφάνειας επινικελωμένου φύλλου χαλκού.

8.2 Καθοδική εναπόθεση μυριστικών διαλυμάτων

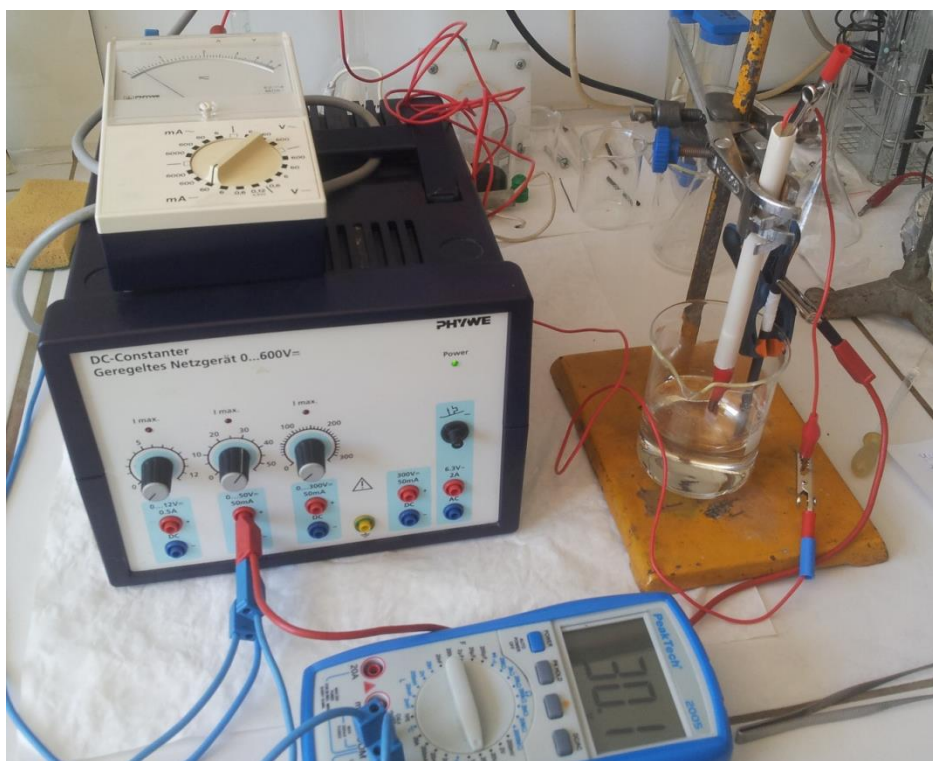
Έπειτα από την δημιουργία των βιομιμητικών υποστρωμάτων χρυσού, και ύστερα από τα δοκιμαστικά πειράματα επινικέλωσης, ακολούθησε η εναπόθεση των υδρόφοβων επικαλύψεων από μυριστικά διαλύματα πάνω στα βιομιμητικά υποστρώματα, με σκοπό την μελέτη βελτίωσης της συμπεριφοράς τους από υδρόφοβη σε υπερ-υδρόφοβη.

Συγκεκριμένα, δοκίμια βιομιμητικού χρυσού στερεωμένα πάνω σε διαφάνεια πολυστερενίου εμβαπτίστηκαν στα εκάστοτε διαλύματα μυριστικού οξέος. Για τις εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου, ένα υπόστρωμα βιομιμητικού χρυσού για κάθε φυτό χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο εργασίας. Ως αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρόδιο άνθρακα. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα παρασκευάστηκε όπως το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε στο πρώτο κομμάτι του πειραματικού μέρους, όπου μελετήθηκε η εναπόθεση μυριστικών αλάτων του μαγγανίου σε μεταλλικά υποστρώματα χαλκού. Πιο

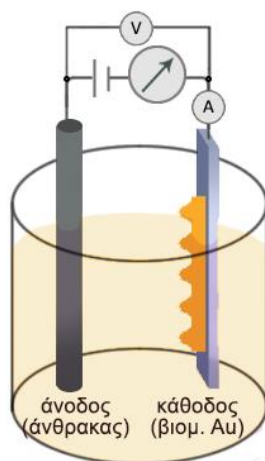
συγκεκριμένα, το διάλυμα ήταν ένα αιθανολικό διάλυμα μυριστικού οξέως και χλωριούχου μαγγανίου, με την ίδια ποσότητα αντιδραστηρίων όπως αυτή περιγράφηκε στην ενότητα 6.2.1.

Αντίστοιχα για τις εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου, δοκίμια βιομηνητικού χρυσού από κάθε φυτό χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια εργασίας. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα εναπόθεσης παρασκευάστηκε με τον ίδιο τρόπο και την ίδια σύσταση όπως το διάλυμα λανθανίου του πρώτου πειραματικού μέρους, που είχε χρησιμοποιηθεί στις εναποθέσεις πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα χαλκού. Το διάλυμα περιείχε συγκεκριμένα μυριστικό οξύ και χλωριούχο λανθάνιο, σε 150mL αιθανόλης. Η αναλογία των αντιδραστηρίων ήταν ίδια με αυτήν της ενότητας 6.2.1.

Η ηλεκτροχημική εναπόθεση εκτελέστηκε με πηγή Phygwe DC, σε κελί δύο ηλεκτροδίων με ηλεκτρόδιο εργασίας τα βιομηνητικά υποστρώματα χρυσού, και αντίθετο ηλεκτρόδιο ένα ηλεκτρόδιο άνθρακα. Η διάταξη και η απόσταση των ηλεκτροδίων ήταν 2cm και για τις δύο εναποθέσεις (Σχήμα 8.50 και 8.51). Επιπλέον, ένα αμπερόμετρο συνδέθηκε σε σειρά με την διάταξη, για μέτρηση της διερχόμενης πυκνότητας ρεύματος, ενώ ένα βολτόμετρο συνδέθηκε παράλληλα.



Σχήμα 8.52: Διάταξη εναπόθεσης επικαλύψεων από διαλύματα μυριστικών αλάτων σε βιομηνητικά υποστρώματα χρυσού.



Σχήμα 8.53: Σχεδιάγραμμα συστήματος εναπόθεσης μυριστικών αλάτων σε βιομιμητικά υποστρώματα.

Σημειώνεται ότι ο πρώτος κύκλος πειραμάτων έγινε για δυναμικά και χρόνους εναπόθεσης αντίστοιχους με αυτούς των εναποθέσεων πάνω στα δοκίμια χαλκού. Συγκεκριμένα, για το ηλεκτρολυτικό διάλυμα μαγγάνιου, το δυναμικό εναπόθεσης ήταν 25.5 V για χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτών. Για το ηλεκτρολυτικό διάλυμα λανθανίου, το δυναμικό ήταν 30 V, και ο χρόνος εναπόθεσης 20 λεπτά. Η διερχόμενη πυκνότητα ρεύματος καταγράφηκε στην αρχή και στο τέλος της κάθε εναπόθεσης.

Ο δεύτερος κύκλος πειραμάτων έγινε με σταδιακά αυξανόμενο δυναμικό εναπόθεσης και για μεγαλύτερο χρόνο, καθώς στον πρώτο κύκλο πειραμάτων διαπιστώθηκε ότι η απότομη επιβολή του δυναμικού οδηγούσε σε έντονη έκλυση φυσαλίδων υδρογόνου, με αποτέλεσμα το εύθραυστο φιλμ χρυσού να καταστρέφεται και για τα δύο μυριστικά διαλύματα, και ιδίως για το διάλυμα μυριστικού οξέως/χλωριούχου μαγγάνιου. Η έντονη έκλυση των φυσαλίδων αποφεύχθηκε με χρήση πιο ήπιων συνθηκών εναπόθεσης (σταδιακή επιβολή δυναμικού). Οι πειραματικές συνθήκες για κάθε δοκίμιο παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5: Συνοπτικά στοιχεία εναποθέσεων μυριστικών αλάτων σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού.

Μυριστικό διάλυμα εναπόθεσης	Αρχικό βιολογικό δείγμα	Συνολικός χρόνος εναπόθεσης	Μέγιστο δυναμικό εναπόθεσης	Πυκνότητα ρεύματος (αρχική)	Πυκνότητα ρεύματος (τελική)
Μαγγάνιο	Αλόη	2 min	30 V	7 mA/cm ²	9 min
Μαγγάνιο	Κέρκις	85 min	20 V (σταδιακά)	1.5 mA/cm ²	2 min
Μαγγάνιο	Εχεβέρια	85 min	20 V (σταδιακά)	2 mA/cm ²	9min
Λανθάνιο	Αλόη	25 min	30 V (σταδιακά)	1 mA/cm ²	6 min
Λανθάνιο	Κέρκις	25 min	30 V (σταδιακά)	1.4 mA/cm ²	0 min
Λανθάνιο	Εχεβέρια	25 min	30 V (σταδιακά)	1.4 mA/cm ²	0 min

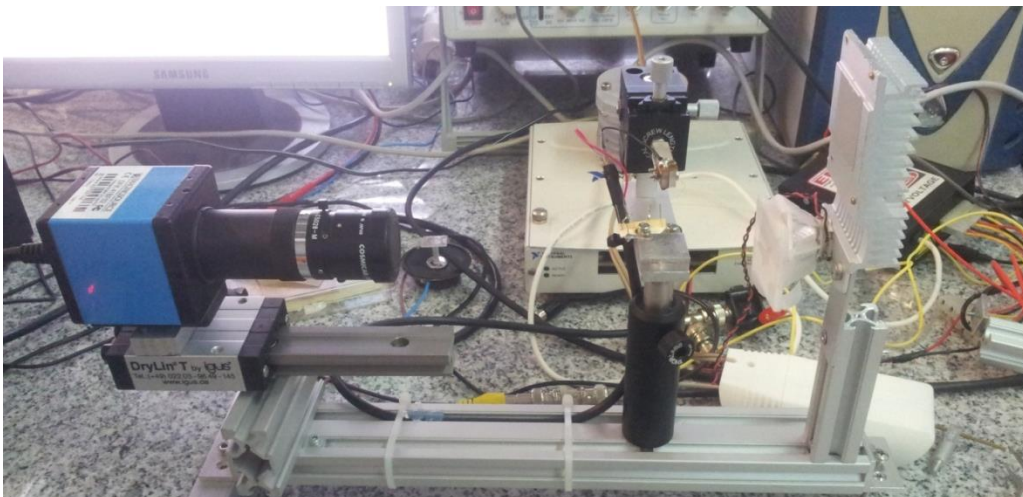
Τέλος, μετά από κάθε εναπόθεση, τα δοκίμια εκπλύθηκαν εναλλάξ με απεσταγμένο νερό και αιθανόλη (καθαρότητα 98%), είκοσι φορές συνολικά, και αφέθηκαν να στεγνώσουν υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες για τουλάχιστον μία ώρα.

Κεφάλαιο 9 : Μελέτη υδρόφοβης συμπεριφοράς

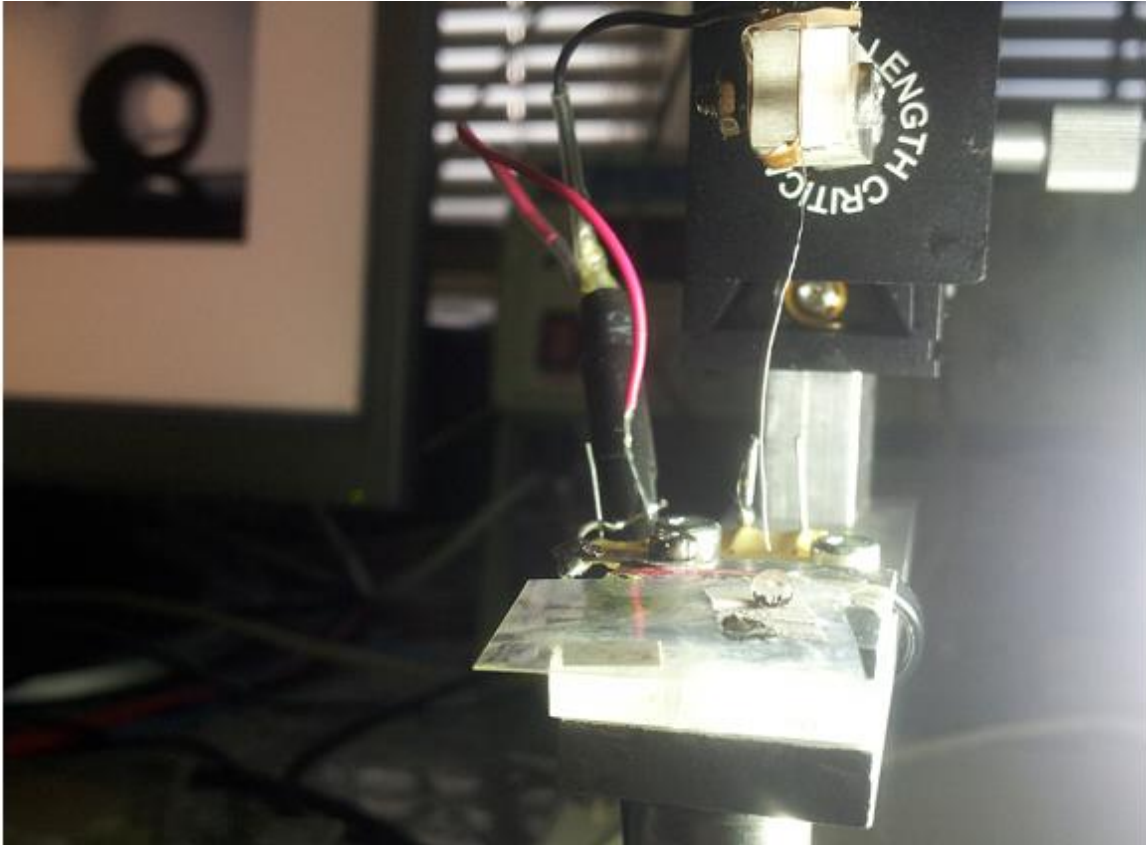
Για την πλήρη τεκμηρίωση των αποτελεσμάτων, ήταν απαραίτητη η μέτρηση των τιμών γωνίας επαφής και γωνίας κύλισης. Οι μετρήσεις γωνίας επαφής έγιναν για όλα τα δοκίμια που παράχθηκαν στις προηγούμενες ενότητες, καθώς και για τα αρχικά βιολογικά δείγματα. Η μέτρηση της γωνίας κύλισης έγινε για τα βιολογικά δείγματα, και τα δοκίμια που είχαν υποστεί εναποθέσεις μυριστικών αλάτων.

9.1 Μέτρηση γωνίας επαφής

Η μέτρηση της γωνίας επαφής έγινε με ρίψη σταγόνας νερού όγκου 5-10μL, σε τρία διαφορετικά σημεία της επιφάνειας των δοκιμίων, και υπολογίστηκε ο μέσος όρος τους. Η πλειοψηφία των δοκιμίων φωτογραφήθηκε με χρήση της διάταξης του εργαστηρίου του Επικ. Καθηγητή Α. Παπαθανασίου (Σχήμα 9.54 και 9.55), και έγινε λήψη φωτογραφιών σε διαφορετικά σημεία για κάθε βιολογικό δείγμα. Η τελική γωνία επαφής υπολογίστηκε ως ο μέσος όρος των μετρήσεων.

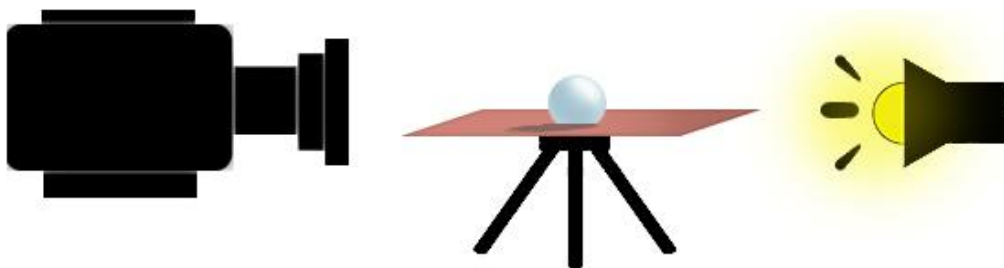


Σχήμα 9.54: Διάταξη μέτρησης γωνίας επαφής.



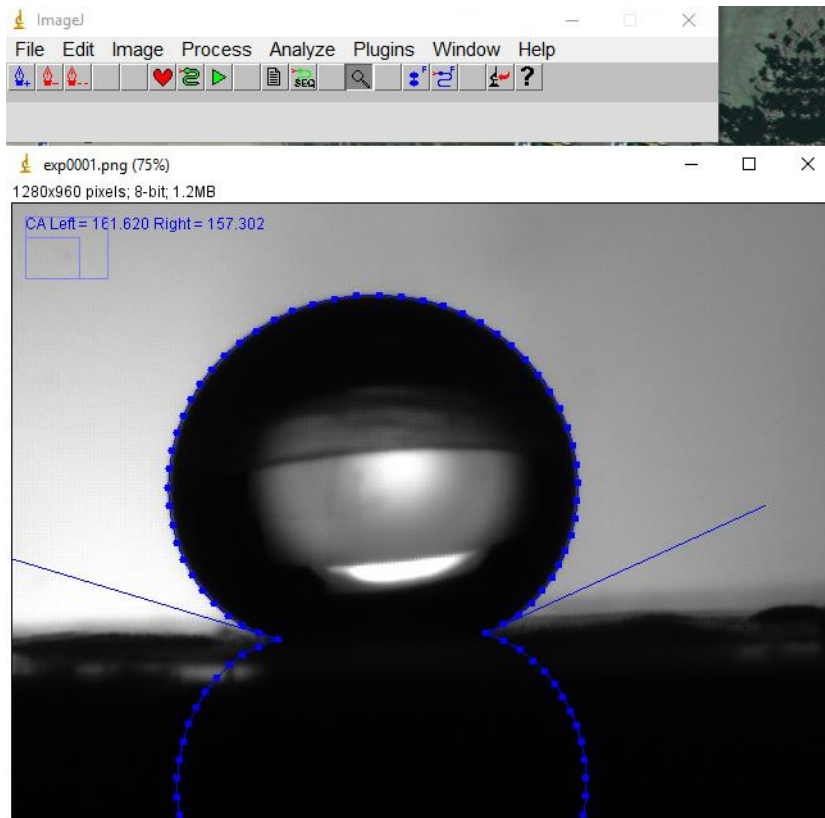
Σχήμα 9.55: Κοντινή όψη διάταξης μέτρησης γωνίας επαφής.

Λήψη περαιτέρω φωτογραφιών έγινε με χρήση αυτοσχέδιας διάταξης (Σχήμα 9.56), με χρήση ψηφιακής κάμερας στο επίπεδο της σταγόνας, και χρήση οπίσθιου φωτισμού. Οι μετρήσεις γωνίας επαφής έγιναν με ρίψη σταγόνας νερού όγκου 5-10μL σε διάφορα σημεία των δοκιμίων, και υπολογισμού του μέσου όρου τους.



Σχήμα 9.56: Σχεδιάγραμμα διάταξης για μέτρηση γωνίας επαφής.

Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της γωνίας επαφής σε κάθε δείγμα είναι το ανοιχτό λογισμικό ImageJ, με χρήση του plugin „Drop analysis - DropSnake“ (Σχήμα 9.57).



Σχήμα 9.57: Μέτρηση γωνίας επαφής σταγόνας νερού, πάνω σε εναπόθεση μυριστικού άλατος του λανθανίου σε βιομημητικό υπόστρωμα, με χρήση του λογισμικού ImageJ.

Το μοντέλο μέτρησης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Sessile Drop Model (Laplace-Young model) (153), και η γωνία επαφής μετρήθηκε ως ο μέσος όρος των γωνιών που σχηματίζουν οι εφαπτομένες της σταγόνας (αριστερά και δεξιά) στα σημεία όπου αυτή εφάπτεται με την επιφάνεια του δείγματος.

9.2 Μέτρηση συνάφειας (γωνίας κύλισης)

Μετά την μέτρηση της γωνίας επαφής, τα δοκίμια αφέθηκαν να στεγνώσουν εκ νέου υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες για 1 ώρα. Στην συνέχεια μελετήθηκε η συνάφεια της εναπόθεσης κάθε δείγματος με το νερό.

Για την συγκεκριμένη μελέτη τα δοκίμια τοποθετήθηκαν υπό κλίση, σε γωνίες μεταξύ 0 και 90 μοιρών. Ξεκινώντας από μηδενική κλίση και αυξάνοντας αυτήν, έγινε ρήψη σταγόνων νερού, όγκου 10μL, και καταγράφηκε υπό ποια γωνία οι σταγόνες άρχιζαν να κυλούν και να

απομακρύνονται από την επιφάνεια. Σημειώνεται ότι για πολύ μικρές γωνίες κύλισης ($<5^\circ$), η συνάφεια χαρακτηρίζεται ως μηδενική και το δοκίμιο παρουσιάζει το φαινόμενο του λωτού (lotus effect). Αντιθέτως, για μεγαλύτερες γωνίες ($>20^\circ$) η συνάφεια μεταξύ επικάλυψης και νερού χαρακτηρίζεται ως μέτρια, ενώ σε ακραίες περιπτώσεις ($>90^\circ$) η συνάφεια είναι μεγάλη και το δοκίμιο παρουσιάζει το φαινόμενο των πετάλων τριαντάφυλλου (rose petal effect).

9.3 Σταθερότητα εναποθέσεων

Έπειτα από την δημιουργία υδρόφοβων και υπερ-υδρόφοβων εναποθέσεων, μελετήθηκε η σταθερότητά τους υπό την επήρεια διαφόρων παραγόντων, οι οποίοι αναφέρονται συνοπτικά παρακάτω.

9.3.1 Έκθεση σε αέρα

Όλα τα δοκίμια με εναπόθεση μυριστικών αλάτων στην επιφάνεια τους, όπως αυτά παράχθηκαν στις προηγούμενες ενότητες, μελετήθηκαν ως προς την συμπεριφορά τους και την μεταβολή της γωνίας επαφής τους μετά από την παρέλευση διαστήματος 6 μηνών. Η μελέτη αυτή έγινε με σκοπό την διαπίστωση ενδεχόμενου μειωμένου, ή αυξημένου χρόνου ζωής των εναποθέσεων μετά από έκθεση του στον ατμοσφαιρικό αέρα και την υγρασία.

Σημειώνεται ότι μεγάλη διαφορά μεταξύ της αρχικής και τελικής γωνίας επαφής υποδηλώνει αστάθεια και ευαισθησία των επικαλύψεων στις ατμοσφαιρικές συνθήκες, ενώ μικρή διαφορά των τιμών υποδηλώνει σταθερότητα στις ατμοσφαιρικές συνθήκες, και συνεπώς μεγάλο χρόνο ζωής.

9.3.2 Έκθεση σε θερμοκρασία

Οι υδρόφοβες εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου, που μελετήθηκαν στις προηγούμενες ενότητες, εξετάστηκαν και ως προς την αντοχή τους σε θερμοκρασιακή έκθεση. Συγκεκριμένα, ηλεκτρόδια χαλκού επιφάνειας 0.0176625 cm^2 χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια εργασίας, και υπέστησαν ηλεκτροχημική εναπόθεση σε διάταξη δύο ηλεκτροδίων, παρόμοια με αυτήν που περιγράφηκε στην ενότητα 6.2.2. Ως αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρόδιο άνθρακα. Η διάταξη περιλάμβανε ένα βολτόμετρο συνδεδεμένο παράλληλα, και ένα αμπερόμετρο συνδεδεμένο σε σειρά, για την καταγραφή

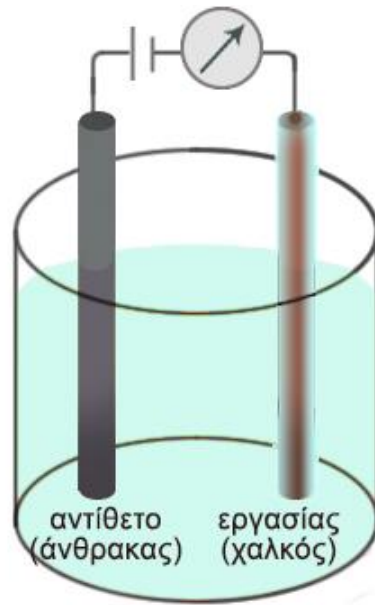
του δυναμικού και της πυκνότητας ρεύματος αντίστοιχα. Το διάλυμα ηλεκτρόλυσης ήταν ένα διάλυμα μυριστικών αλάτων του λανθανίου, με ίδια σύσταση όπως το διάλυμα της ενότητας 6.2.1.. Ο συνθήκες εναπόθεσης που επιβλήθηκαν ήταν οι βέλτιστες συνθήκες όπως αυτές προέκυψαν από την μελέτη της ενότητας 6.3. Συγκεκριμένα, ο χρόνος εναπόθεσης ήταν 21 λεπτά και το δυναμικό 30 V. Μετά την ολοκλήρωση της εναπόθεσης, τα ηλεκτρόδια εργασίας εκπλύθηκαν εναλλάξ με αποσταγμένο νερό και αιθανόλη (καθαρότητα $\geq 98\%$).

Η επίδραση της θερμοκρασίας μελετήθηκε ως εξής: Αρχικά ένα ηλεκτρόδιο χαλκού με εναπόθεση μυριστικών αλάτων του λανθανίου στην επιφάνειά του μεταφέρθηκε σε πυραντήριο και θερμάνθηκε για 10 λεπτά στους 60° . Έπειτα, ένα άλλο ηλεκτρόδιο χαλκού με εναπόθεση μυριστικών αλάτων λανθανίου θερμάνθηκε για 40 λεπτά στους 60° . Τέλος ένα τρίτο ηλεκτρόδιο χαλκού με εναπόθεση μυριστικών αλάτων λανθανίου μεταφέρθηκε σε φούρνο, και θερμάνθηκε σταδιακά στους 60° , για συνολικό χρόνο 30 λεπτών. Το ηλεκτρόδιο απομακρυνόταν από τον φούρνο ανά χρονικά διαστήματα διάρκειας 5 λεπτών, και ακολουθούσε λήψη φωτογραφιών και παρατήρηση της μεταβολής της ποιότητας της εναπόθεσης στην επιφάνειά του.

Λόγω της μικρής επιφάνειας του ηλεκτροδίου δεν ήταν δυνατόν να μετρηθεί η γωνία επαφής. Παρόλα αυτά, εξετάστηκε η ύπαρξη υδρόφοβης συμπεριφοράς μετά την θέρμανση με ρίψη σταγόνας νερού, και παρατήρηση της συμπεριφοράς της (τυχόν εμφάνιση του φαινομένου «moses effect»).

9.4 Μελέτη διάβρωσης

Οι εναποθέσεις που αναπτύχθηκαν στην παρούσα εργασία, μελετήθηκαν και ως προς την συμπεριφοράς τους στην διάβρωση. Δοκίμια χαλκού εξετάστηκαν με φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS). Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε κελί δύο ηλεκτροδίων (Σχήμα 9.58). Ως ηλεκτρόδια εργασίας χρησιμοποιήθηκαν λεπτά ηλεκτρόδια χαλκού, εγκιβωτισμένα σε εποξειδική ρητίνη, επιφάνειας 0.0176625 cm^2 , τα οποία είχαν υποστεί εναπόθεση μυριστικών αλάτων του μαγγανίου ή του λανθανίου, για διάφορες συνθήκες χρόνου και δυναμικού εναπόθεσης. Ως αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρόδιο άνθρακα. Το διάλυμα ηλεκτρόλυσης ήταν ένα υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου NaCl 3.5%, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα πειράματα εμπέδησης έγιναν για συχνότητες 200 kHz έως 10 mHz ($2 \cdot 10^5 - 10^{-2} \text{ Hz}$), σε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, με πλάτος τάσης διαταραχής 10mV.



Σχήμα 9.58: Σχεδιάγραμμα συστήματος μελέτης διάβρωσης.

Πριν την λήψη της πρώτης μέτρησης, τα ηλεκτρόδια εργασίας έμειναν εμβαπτισμένα στον όγκο του διαλύματος διάβρωσης για 20 έως 30 λεπτά, για καλύτερη σταθεροποίηση.

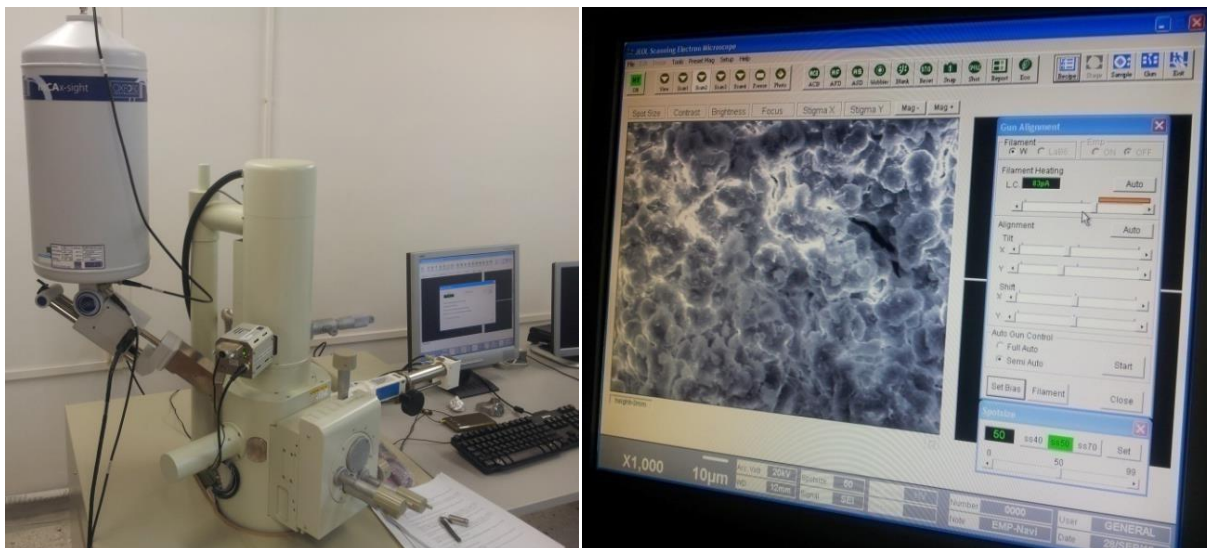
Η συμπεριφορά των υδρόφοβων επικαλύψεων μελετήθηκε για μία συνολική διάρκεια εμβάπτισης 6 ημερών. Μετρήσεις εμπέδησης λήφθηκαν για την πρώτη, την δεύτερη, και την έκτη μέρα. Τα αποτελέσματα επεξεργάστηκαν στο λογισμικό EC-Lab, και ακολούθησε σύγκριση της συμπεριφοράς των δύο εναποθέσεων μυριστικών αλάτων, και η προστασία που προσδίδουν στο υπόστρωμα χαλκού κατά της διάβρωσης.

9.5 Λοιποί χαρακτηρισμοί

Η μορφολογία και οι επιφανειακές λεπτομέρειες των εναποθέσεων που δημιουργήθηκαν στις προηγούμενες ενότητες μελετήθηκαν σε στερεοσκόπιο Leica MZ6 με ενσωματωμένη κάμερα Leica DFC 290. Στο συγκεκριμένο στερεοσκόπιο μελετήθηκαν επίσης και οι επιφάνειες των αρχικών βιολογικών δειγμάτων.

Οι επιφανειακές δομές των εναποθέσεων παρατηρήθηκαν επιπλέον και με μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων JEOL JSM-6390, στα 20 kV, για διάφορες μεγεθύνσεις (x100, x500, x100,

x6000 και x15000) (Σχήμα 9.59). Τέλος, λοιπές φωτογραφίες λήφθηκαν με χρήση ψηφιακής κάμερας.



Σχήμα 9.59: Μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων, JEOL JSM-6390.

Κεφάλαιο 10 : Εναλλακτικά πειράματα

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται ένας εναλλακτικός τρόπος προσέγγισης της πειραματικής διαδικασίας παραγωγής βιομιμητικών υποστρωμάτων. Πιο συγκεκριμένα, πρώτος στόχος ήταν η αντικατάσταση της γέλης αποτύπωσης, τον ρόλο της οποίας έπαιζε το μείγμα οξικής κυτταρίνης/ακετόνης, από ένα αγώγιμο υλικό. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ένα αγώγιμο σπρέι άνθρακα. Δεύτερος στόχος ήταν η αντικατάσταση του σταδίου επιχρύσωσης από ένα στάδιο εναπόθεσης νικελίου. Η μελέτη παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω.

10.1 Αντικατάσταση γέλης αποτύπωσης

Σημαντικό ανασταλτικό παράγοντα στα πειράματα που μελετήθηκαν στις προηγούμενες ενότητες αποτελούσε το εξαιρετικά λεπτό στρώμα βιομιμητικού χρυσού, η ευθραυστότητα του οποίου καθιστούσε δυσχερή τον χειρισμό του και την επιβολή των βέλτιστων συνθηκών εναπόθεσης. Λόγω της λεπτότητας του βιομιμητικού αυτού στρώματος χρυσού, οι εναποθέσεις των μυριστικών επικαλύψεων έπρεπε να διεξαχθούν σε πιο ήπιες συνθήκες,

διαφορετικές των βέλτιστων. Κρίθηκε συνεπώς σκόπιμο να αναζητηθεί ένας εναλλακτικός τρόπος παραγωγής των βιομιμητικών αυτών υποστρωμάτων.

Καίριο σημείο στον σκοπό αυτό αποτελούσε η αντικατάσταση του σταδίου επιχρύωσης από ένα στάδιο εναπόθεσης. Η εξάλειψη του σταδίου αυτού και η υλοποίηση της εναπόθεσης προϋπόθετε ένα αγώγιμο καλούπι. Ως γνωστόν, η οξική κυτταρίνη είναι ένα μη αγώγιμο πολυμερές. Συνεπώς ήταν απαραίτητη η αντικατάστασή της από ένα αγώγιμο υλικό.

Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ένα αγώγιμο σπρέι άνθρακα. Το εμπορικό προϊόν N-77 Graphite Spray 400 mL, της Due Ci Electronic S.N.C. προμηθεύτηκε από ηλεκτρονικό κατάστημα. Το αγώγιμο αυτό σπρέι βασιζόταν σε κολλοειδή γραφίτη, με την χημική του σύσταση να αποτελείται από αιθανόλη, 2-προπανόλη, 1,1,1,2-τετραφθοροαιθάνιο, 1,1-διφθοροαιθάνιο, ισοβουτυλική αλκοόλη και γραφίτη.

Για την συγκεκριμένη μελέτη, φύλλα αλόης και λωτού καθαρίστηκαν με αποσταγμένο νερό και στεγνώθηκαν με αέριο άζωτο. Στην συνέχεια ακολούθησε ψεκασμός της επιφάνειάς τους με το εν λόγω σπρέι άνθρακα υπό κλίση 80°. Ο ψεκασμός έγινε συνολικά οκτώ φορές ανά μία ώρα, μέχρι παραγωγής ενός φιλμ άνθρακα πάχους 0.5 mm (Σχήμα 10.60). Τα φύλλα των φυτών με την στρώση γραφίτη επάνω τους αφέθηκαν να στεγνώσουν για 3 μέρες. Στην συνέχεια ακολούθησε διαχωρισμός της στρώσης γραφίτη από την επιφάνεια των φυτών με απαλές μηχανικές κινήσεις. Με τον τρόπο αυτό παράχθηκαν στρώσεις γραφίτη, με την αρνητική επιφανειακή δομή των αρχικών βιολογικών δειγμάτων.

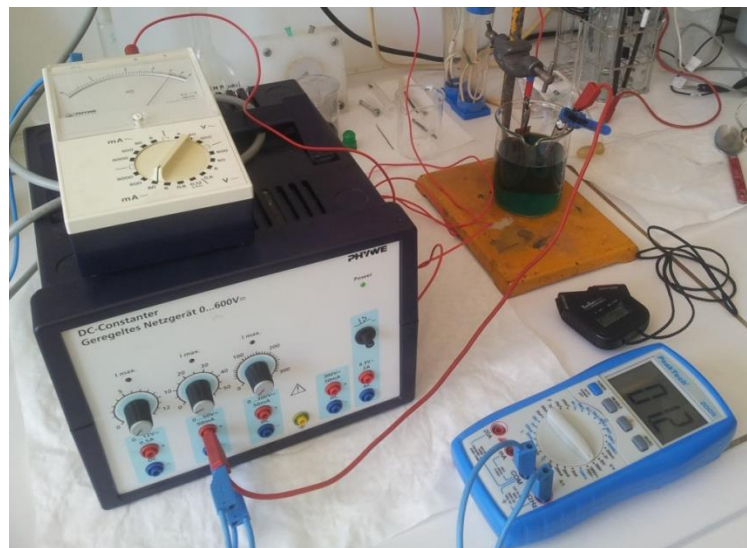


Σχήμα 10.60: Στρώση από σπρέι γραφίτη πάνω σε κομμάτι φύλλου αλόης.

Σημειώνεται ότι οι στρώσεις αυτές γραφίτη παρουσίαζαν μεγάλη ψαθυρότητα και χαμηλές μηχανικές αντοχές. Για την ευκολότερη διαχείριση τους, τα καλούπια γραφίτη στερεώθηκαν πάνω σε διαφάνεια πολυστυρενίου με κόλλα σιλικόνης.

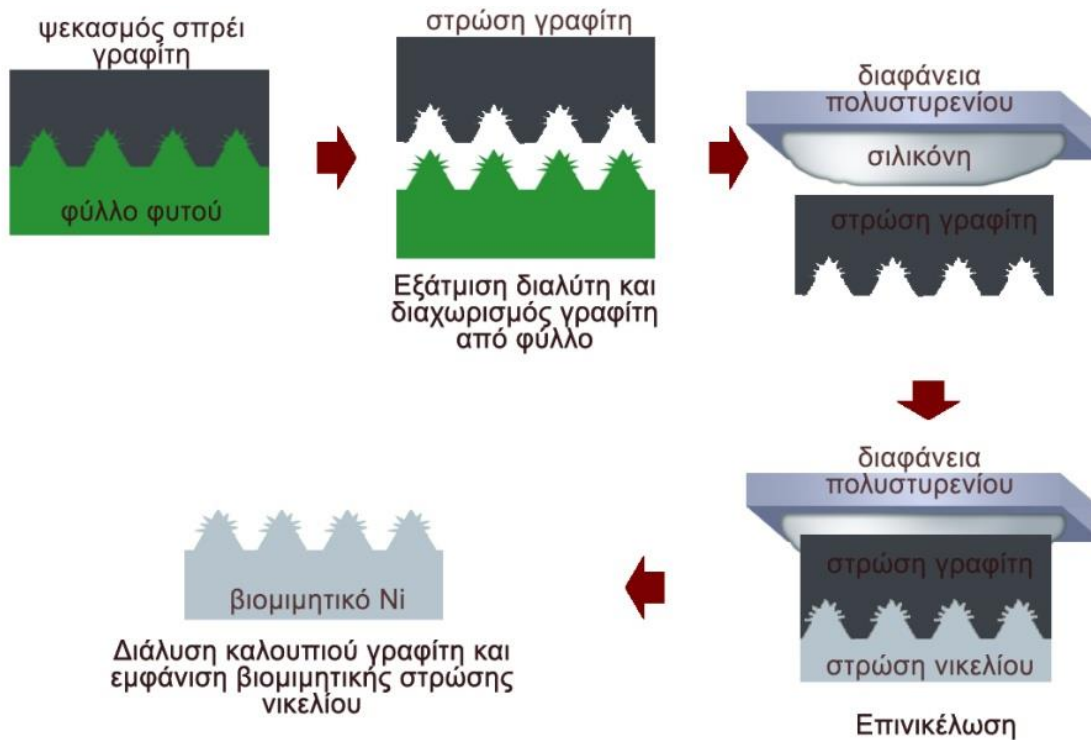
10.2 Αντικατάσταση επιχρύσωσης

Με στόχο την αντικατάσταση της επιχρύσωσης, τα καλούπια γραφίτη μεταφέρθηκαν σε διάλυμα επινικέλωσης, προς παραγωγή ενός βιομιμητικού στρώματος νικελίου με την θετική επιφανειακή δόμηση των αρχικών βιολογικών δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, η επινικέλωση διεξήχθη με πηγή Phywe DC. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε το καλούπι γραφίτη/πολυστυρενίου, ενώ ως αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρόδιο άνθρακα. Η απόσταση των δύο ηλεκτροδίων ήταν 2cm. Το διάλυμα επινικέλωσης αποτελούταν από 330 g NiSO₄, 40 g HBO₃, 35 g NiCl₂ και 0.2 g SDS σε 1 L αποσταγμένου νερού. Ο χρόνος επινικέλωσης ήταν 4 ώρες, για σταθερή πυκνότητα ρεύματος 45mA/cm². Η τάση κυμαινόταν γύρω στα 10 V καθ'όλη τη διάρκεια της επινικέλωσης (Σχήμα 10.61).



Σχήμα 10.61: Διάταξη εναπόθεσης νικελίου σε φύλλο χαλκού.

Έπειτα από την παραπάνω διαδικασία, το επινικελωμένο καλούπι άνθρακα εμβαπτίστηκε σε διάλυμα ακετόνης για μισή ώρα, υπό συνεχή μηχανική ανάδευση προς διαχωρισμό του στρώματος επινικέλωσης από το καλούπι. Μετά τον διαχωρισμό, το αυτοτελές βιομιμητικό στρώμα νικελίου εμβαπτίστηκε εκ νέου σε διάλυμα ακετόνης για μισή ώρα, υπό συνεχή ανάδευση. Τέλος το στρώμα αυτό νικελίου μεταφέρθηκε σε ποτήρι με διάλυμα ακετόνης και βυθίστηκε σε λουτρό υπέρηχων. Μετά την δημιουργία του, το βιομιμητικό στρώμα νικελίου μελετήθηκε με μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων, και μετρήθηκε η γωνία επαφής του με σταγόνα νερού όγκου 10 μ L. Μία σχηματική απεικόνιση όλων των παραπάνω παρουσιάζεται στο Σχήμα 10.62.



Σχήμα 10.62: Σχεδιάγραμμα εναλλακτικής διεργασίας για παραγωγή βιομιμητικού υποστρώματος νικελίου.

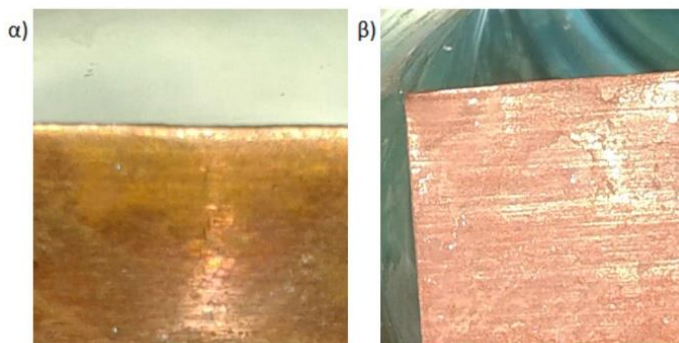
III. Αποτελέσματα

Κεφάλαιο 11 : Υδρόφοβες εναποθέσεις

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που περιγράφηκαν στον Κεφάλαιο 6. Συγκεκριμένα αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τις εναποθέσεις των δύο μυριστικών διαλυμάτων σε υποστρώματα χαλκού, και τα αποτελέσματα των πειραμάτων εύρεσης των βέλτιστων συνθηκών εναπόθεσης.

11.1 Αποτελέσματα επεξεργασίας υποστρώματος

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αρχικών πειραμάτων του πρώτου πειραματικού μέρους (Κεφάλαιο 6). Συγκεκριμένα, έπειτα από την ηλεκτροχημική λείανση παρατηρήθηκε μια αλλαγή στην όψη των δοκιμίων χαλκού, όπως αυτή αναμενόταν βάσει της βιβλιογραφίας (130) (131) (132). Η λάμψη της επιφάνειας των δοκιμίων χαλκού έγινε πιο έντονη, και οφείλεται στο γεγονός ότι η τραχύτητα παρουσίαζε λιγότερες αιχμηρές κορυφές, αντανακλώντας πλέον το φως καλύτερα (Σχήμα 11.63).



Σχήμα 11.63: (α) Επιφάνεια χαλκού πριν την ηλεκτροχημική λείανση; (β) Επιφάνεια μετά την ηλεκτροχημική λείανση.

Επιπλέον σημειώνεται ότι η επιφάνεια του χαλκού μετά την ηλεκτροχημική λείανση, ήταν πιο υδρόφιλη σε σχέση με την μη προεπεξεργασμένη επιφάνεια. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με την θεωρία Wenzel, η οποία περιγράφει πως μία κατάλληλη τραχύτητα βοηθά τις υδρόφιλες επιφάνειες να μεταβληθούν σε ακόμα πιο υδρόφιλες, ενώ οι υδρόφοβες επιφάνειες καθίστανται πιο υδρόφοβες (53) (60). Το παραπάνω γεγονός προμηνύει ότι εφόσον η υδρόφιλη επιφάνεια του χαλκού έγινε ακόμα πιο υδρόφιλη μετά την ηλεκτροχημική λείανση, τότε η τραχύτητα έχει μεταβληθεί με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε αντίστοιχα μία

υδρόφοβη εναπόθεση στην επιφάνεια του επεξεργασμένου χαλκού να μεταβληθεί σε ακόμα πιο υδρόφοβη.

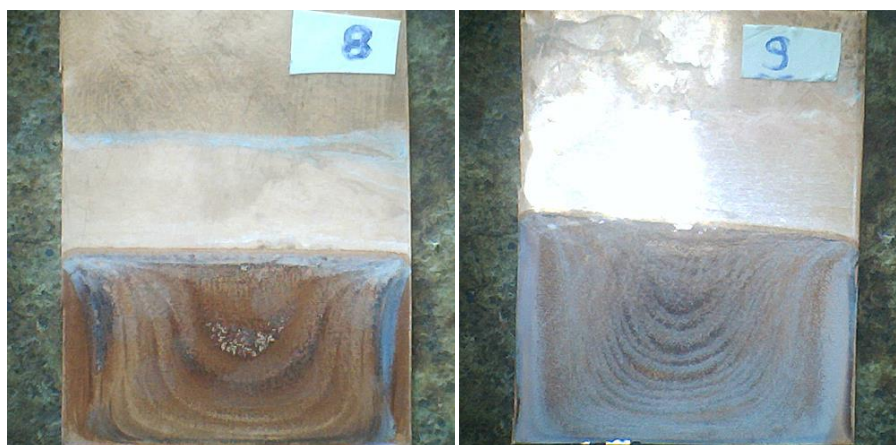
Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται στοιχεία σχετικά με την ηλεκτρολυτική λείανση και εναπόθεση υδρόφοβων μυριστικών αλάτων πάνω στα αντίστοιχα προεπεξεργασμένα και μη προεπεξεργασμένα δοκίμια χαλκού.

Πίνακας 6: Συνοπτικά στοιχεία των δοκιμών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα υδρόφοβων εναποθέσεων σε υποστρώματα χαλκού.

Αρίθμηση δοκιμίου	Προεπεξεργασία ηλεκτρ. λείανσης	Μυριστικό διάλυμα εναπόθεσης	Χρόνος εναπόθεσης	Δυναμικό
Δείγμα #8	Όχι	Μαγγανίου	10 λεπτά	25.5V
Δείγμα #9	Ναι	Μαγγανίου	10 λεπτά	25.5V
Δείγμα #10	Όχι	Λανθανίου	20 λεπτά	30V
Δείγμα #11	Ναι	Λανθανίου	20 λεπτά	30V

11.1.1 Αποτελέσματα εναποθέσεων από διάλυμα μυριστικού οξέος/χλωριούχου μαγγανίου σε υποστρώματα χαλκού

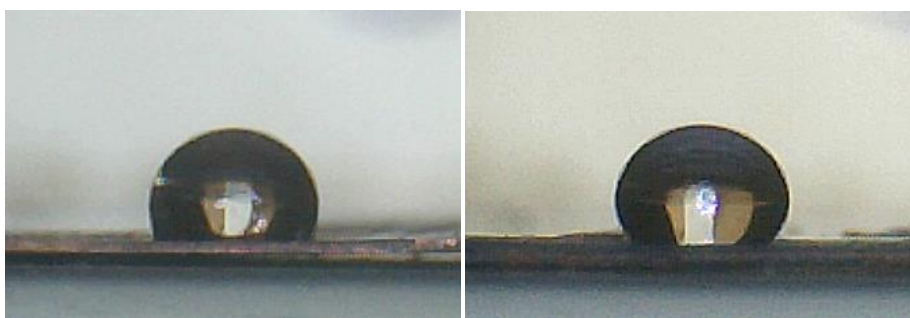
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων εναπόθεσης μυριστικού άλατος του μαγγανίου στα δοκίμια του Πίνακα 6.



Σχήμα 11.64: Εναποθέσεις μυριστικού άλατος του μαγγανίου πάνω σε υποστρώματα χαλκού. Μη προεπεξεργασμένο υπόστρωμα (αριστερά). Υπόστρωμα χαλκού επεξεργασμένο με μηχανική και ηλεκτροχημική λείανση, και ενεργοποίηση σε HCl 10% (δεξιά).

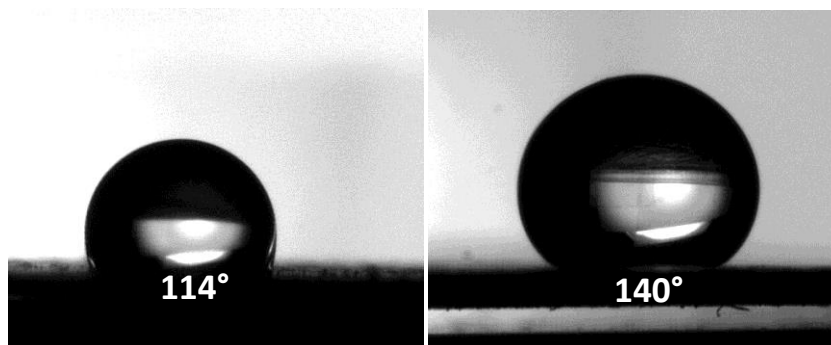
Οπτικά παρατηρείται ότι και οι δύο εναποθέσεις ήταν επιτυχείς (Σχήμα 11.64). Επιπλέον διακρίνεται ότι, παρόλο που και στις δύο περιπτώσεις η διάταξη και οι συνθήκες εναπόθεσης

ήταν οι ίδιες, το δοκίμιο που είχε υποστεί ηλεκτροχημική και μηχανική λείανση (Δείγμα #9, Σχήμα 11.64, δεξιά) παρουσιάζει μία πληρέστερη και πιο πυκνή κάλυψη της επιφάνειας, σε αντίθεση με το μη επεξεργασμένο δοκίμιο (Δείγμα #8, Σχήμα 11.64, αριστερά), όπου σημεία του χάλκινου υποστρώματος είναι εμφανή γύρω από το κέντρο της εναπόθεσης. Τα δύο δείγματα που παράχθηκαν παρουσιάζουν υδρόφοβη συμπεριφορά (Σχήμα 11.65). Η συνάφεια των παραχθέντων λεπτών υμενίων με το νερό είναι υπαρκτή αλλά σχετικά μικρή, με το νερό να κυλάει από την επιφάνεια όταν τα δοκίμια βρίσκονται υπό κλίση μεγαλύτερη των 20°. Σημειώνεται ότι το μη προεπεξεργασμένο δοκίμιο (Δείγμα #8) παρουσιάζει τοπικά ελαφρώς μεγαλύτερη συνάφεια από το προεπεξεργασμένο (Δείγμα #9), λόγω της ατελούς επικάλυψης της εναπόθεσης πάνω στο υπόστρωμα.



Σχήμα 11.65: Φωτογραφίες από σταγόνα νερού πάνω σε υδρόφοβες εναποθέσεις μωριστικών αλάτων του μαγγανίου σε υποστρώματα χαλκού. Δοκίμιο (Δείγμα #8) χωρίς προεπεξεργασία υποστρώματος (αριστερά). Δοκίμιο (Δείγμα #9) με προεπεξεργασία υποστρώματος(δεξιά).

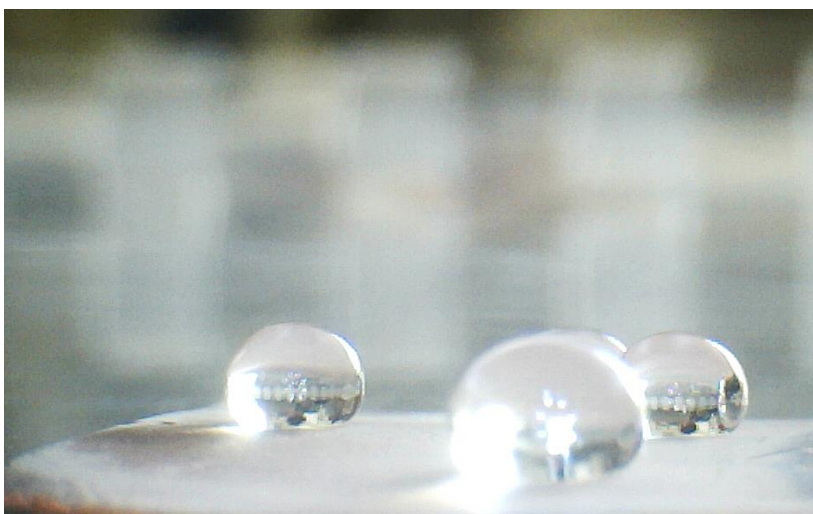
Έπειτα από ρίψη σταγόνων νερού (όγκου 5-10 μL) πάνω σε κάθε δοκίμιο, διαπιστώθηκε ότι το δείγμα που είχε υποστεί προεπεξεργασία (μηχανική και ηλεκτροχημική λείανση, και ενεργοποίηση HCl 10%) εμφανίζει καλύτερη υδρόφοβη συμπεριφορά (Σχήμα 11.66, δεξιά).



Σχήμα 11.66: Σταγόνες νερού πάνω στα Δείγματα #8 και #9 (εναποθέσεις μωριστικών αλάτων μαγγανίου). Μη προεπεξεργασμένο δοκίμιο (αριστερά). Επεξεργασμένο δοκίμιο (δεξιά).

Έπειτα από μελέτη των συγκεκριμένων φωτογραφιών και μέτρηση της γωνίας επαφής με το λογισμικό ImageJ, προέκυψε ότι η γωνία επαφής για το δείγμα χωρίς προεπεξεργασία του υποστρώματος χαλκού (Σχήμα 11.66, αριστερά) είναι 114° . Αντιθέτως το δείγμα, το υπόστρωμα του οποίου υπέστη προεπεξεργασία με ηλεκτροχημική και μηχανική λείανση και έπειτα ενεργοποίηση με HCl 10%, παρουσίασε γωνία επαφής 140° (Σχήμα 11.66, δεξιά).

Σημειώνεται ότι οι τελικές γωνίες επαφής που αναγράφονται στην παρούσα εργασία έχουν προκύψει από τον μέσο όρο του αθροίσματος της δεξιάς και αριστερής γωνίας επαφής. Επιπλέον για κάθε δείγμα έγιναν μετρήσεις ρήψης σταγόννας σε τρία διαφορετικά σημεία του, και υπολογισμού του μέσου όρου όλων των παραπάνω.



Σχήμα 11.67: Σταγόνες νερού σε διάφορα σημεία του Δείγματος #9. Εμφάνιση υδρόφοβης συμπεριφοράς σε όλη την έκταση της εναπόθεσης μυριστικού αλάτος του μαγγανίου.

11.1.2 Αποτελέσματα εναποθέσεων από διάλυμα μυριστικού οξέος/χλωριούχου λανθανίου σε υποστρώματα χαλκού

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων εναπόθεσης μυριστικού αλάτος του λανθανίου στα αντίστοιχα δοκίμια του Πίνακα 6.

Η επιρροή της προεπεξεργασίας του υποστρώματος στην γωνία επαφής, την συνάφεια και την ποιότητα των επικαλύψεων μελετήθηκε και για τις εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου. Στις συγκεκριμένες εναποθέσεις παρατηρείται οπτικά ότι και στις δύο περιπτώσεις, η επιφάνεια του χαλκού έχει επικαλυφθεί πλήρως από μία άσπρη εναπόθεση (Σχήμα 11.68). Πιο συγκεκριμένα για το δοκίμιο χαλκού που δεν είχε υποστεί προεπεξεργασία (Δείγμα #10, Σχήμα 11.68, αριστερά) η εναπόθεση είναι εμφανής, με έντονη πυρήνωση και ανάπτυξη

κρυστάλλων σε όλο το εύρος της επιφάνειας. Η τραχύτητα της επιφάνειας μακροσκοπικά είναι μεγάλη και η επικάλυψη στο σύνολο της είναι ανομοιόμορφη. Αντιθέτως η εναπόθεση για το δοκίμιο χαλκού, το οποίο είχε υποστεί προεπεξεργασία (Δείγμα #11, Σχήμα 11.68, δεξιά), παρατηρείται ότι η εναπόθεση είναι πιο ομοιόμορφη και εμφανίζεται ως λεπτό υμένιο.

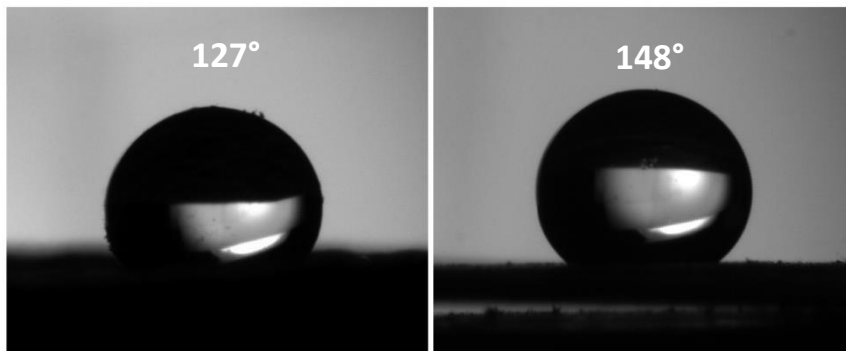


Σχήμα 11.68: Εναποθέσεις μυριστικού άλατος του λανθανίου πάνω σε υποστρώματα χαλκού. Μη προεπεξεργασμένο υπόστρωμα (αριστερά). Υπόστρωμα επεξεργασμένο με μηχανική και ηλεκτροχημική λείανση, και ενεργοποίηση σε HCl 10% (δεξιά).

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η λείανση και ενεργοποίηση της επιφάνειας βοηθά στον σχηματισμό μίας ομοιόμορφης επικάλυψης. Αντιθέτως η παρουσία ακαθαρσιών πάνω στην επιφάνεια οδηγεί στον σχηματισμό πυρήνων μυριστικού άλατος του λανθανίου σε συγκεκριμένα σημεία, τα οποία στην συνέχεια αναπτύσσονται και μεγαλώνουν σε μέγεθος. Η ανομοιομορφία της επιφάνειας του μη προεπεξεργασμένου δοκιμίου (Δείγματος #10) καθιστά επιπλέον την επικάλυψη μηχανικά πιο υποβαθμισμένη, με αυτήν να παρουσιάζει μεγαλύτερη ψαθυρότητα και ευκολότερη αποκόλληση υλικού από την επιφάνεια.



Σχήμα 11.69: Φωτογραφίες από σταγόνα νερού πάνω σε υδρόφοβες εναποθέσεις μυριστικού άλατος του λανθανίου σε υποστρώματα χαλκού. Δοκίμιο (Δείγμα #10) χωρίς προεπεξεργασία (αριστερά). Δοκίμιο (Δείγμα #11) με προεπεξεργασία (δεξιά).

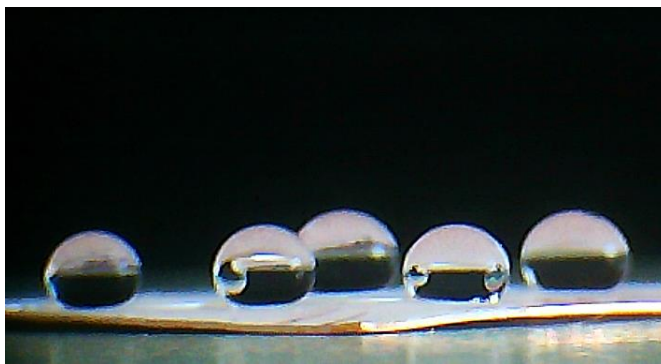


Σχήμα 11.70: Σταγόνες νερού πάνω στις εναποθέσεις μυριστικού άλατος του λανθανίου σε χαλκό. Μη προεπεξεργασμένο δοκίμιο (Δείγμα #10) (αριστερά). Επεξεργασμένο δοκίμιο (Δείγμα #11) (δεξιά).

Έπειτα από μέτρηση της γωνίας επαφής με το λογισμικό ImageJ για τα παραπάνω δείγματα, υπολογίστηκε ότι η γωνία επαφής στο δείγμα χωρίς προεπεξεργασία υποστρώματος χαλκού (Σχήμα 11.70, αριστερά) είναι 127° . Αντίθετως το δείγμα το οποίο είχε υποστεί προεπεξεργασία με μηχανική και ηλεκτροχημική λείανση, καθώς και ενεργοποίηση με HCl 10% (Σχήμα 11.70, δεξιά), παρουσίασε γωνία επαφής 148° .

Η συνάφεια του επεξεργασμένου δοκιμίου ήταν επίσης βελτιωμένη, με την γωνία κύλισης να κυμαίνεται γύρω στις 5° . Αντίθετα για το δοκίμιο που δεν είχε υποστεί προεπεξεργασία, η γωνία κύλισης ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη, με τις σταγόνες νερού να απομακρύνονται από την επιφάνεια για μια κλίση υποστρώματος γύρω στις 10° .

Συνοπτικά συμπεραίνεται από τα παραπάνω ότι η επεξεργασία του υποστρώματος χαλκού βελτιώνει την γωνία επαφής, την γωνία κύλισης, καθώς και την ποιότητα της εναπόθεσης. Επιπλέον επιβεβαιώθηκε ότι τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα που μελετώνται στην παρούσα εργασία παράγουν υδρόφοβες εναποθέσεις για τις αναλογίες και συγκεντρώσεις που επιλέχθηκαν, όπως παρατηρήθηκε και στις αντίστοιχες βιβλιογραφίες (21) (22).



Σχήμα 11.71: Σταγόνες νερού σε διάφορα σημεία του Δείγματος #11. Εμφάνιση υδρόφοβης συμπεριφοράς σε όλη την έκταση του υμενίου μυριστικού άλατος του λανθανίου.

11.2 Μελέτη βέλτιστων συνθηκών εναπόθεσης: Αποτελέσματα επίδρασης χρόνου και δυναμικού στην γωνία επαφής και την συνάφεια (γωνία κύλισης).

Έπειτα από την επιβεβαίωση δημιουργίας υδρόφοβων εναποθέσεων με χρήση των δύο διαλυμάτων ηλεκτροχημικής εναπόθεσης που εξετάζονται στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων και συνθηκών εναπόθεσης στην ποιότητα του λεπτού υμενίου, στην υδροφοβικότητα αυτού και την συνάφειά του με το νερό. Οι κύριοι παράγοντες που μελετήθηκαν ήταν ο χρόνος εναπόθεσης και το δυναμικό, ενώ δόθηκε και σχετική σημασία στην πυκνότητα ρεύματος.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων της ενότητας 6.3. όπου μελετήθηκαν ξεχωριστά οι βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης για κάθε ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

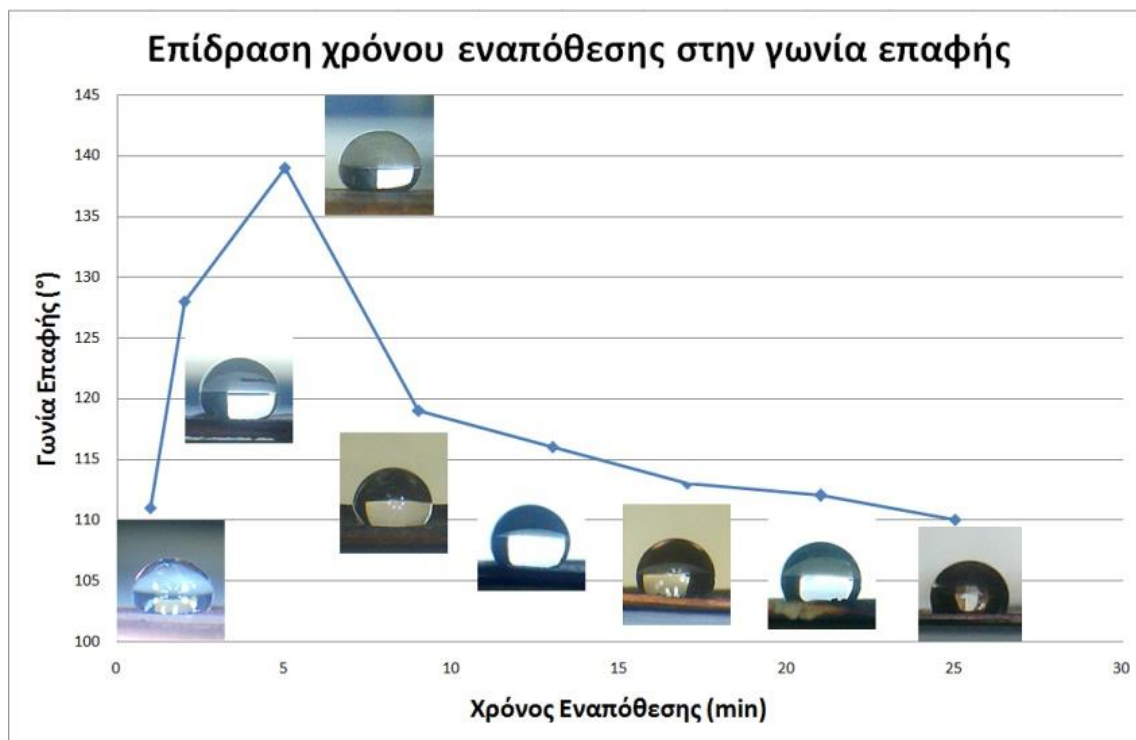
11.2.1 Βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης για το ηλεκτρολυτικό διάλυμα μυριστικού οξέος/χλωριούχου μαγγανίου.

Από το σύνολο των πειραμάτων της ενότητας 6.3 προέκυψαν αποτελέσματα σχετικά με τις βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης των μυριστικών αλάτων του μαγγανίου, οι οποίες οδηγούν στην επίτευξη καλύτερης γωνίας επαφής. Στον Πίνακα 7 αναγράφονται συνοπτικά τα αποτελέσματα μέτρησης της γωνίας επαφής και γωνίας κύλισης, μαζί με τις αντίστοιχες συνθήκες εναπόθεσης των πειραμάτων της ενότητας 6.3. Επιπλέον συμπεριλαμβάνονται και τα στοιχεία της εναπόθεσης μυριστικού άλατος του μαγγανίου στο επεξεργασμένο υπόστρωμα χαλκού (Δείγμα #9) των πειραμάτων της προηγούμενης ενότητας (11.1) για περαιτέρω σύγκριση, από την οποία φαίνεται ότι η επεξεργασία του υποστρώματος βοηθά στην βελτίωση της γωνίας επαφής, ακόμα και όταν οι συνθήκες εναπόθεσης δεν είναι οι βέλτιστες.

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 7 παρουσιάζονται συνοπτικά και στο Διάγραμμα 1, με ένθετες φωτογραφίες των μετρήσεων γωνίας επαφής πάνω σε κάθε δείγμα.

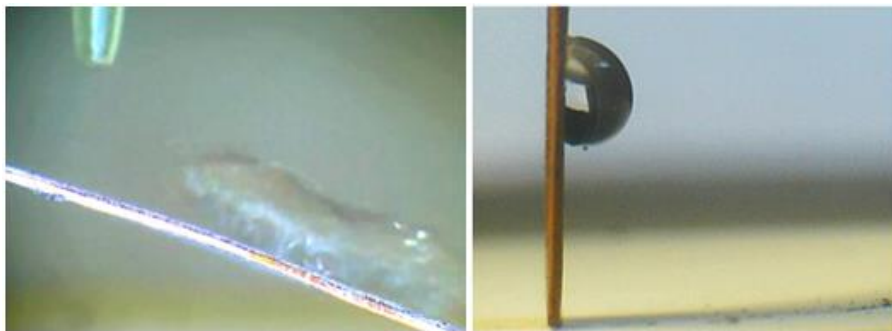
Πίνακας 7: Συγκεντρωτικά στοιχεία και αποτελέσματα για την σειρά πειραμάτων μελέτης επίδρασης χρόνου και δυναμικού στην υδροφοβικότητα των εναποθέσεων μωριστικών αλάτων του μαγγανίου.

Χρόνος εναπόθεσης	Δυναμικό εναπόθεσης	Πυκν. Ρεύματος (έναρξη)	Πυκν. Ρεύματος (τέλος)	Γωνία επαφής	Γωνία κύλισης
1 λεπτό	10V	1.2mA/cm ²	1.1mA/cm ²	111°	>20°
2 λεπτά	15V	1.9mA/cm ²	1.1mA/cm ²	128°	<10°
5 λεπτά	15V	2.1mA/cm ²	0.7mA/cm ²	139°	<10°
9 λεπτά	20V	1.9mA/cm ²	1.0mA/cm ²	119°	~10°
13 λεπτά	25V	2.3mA/cm ²	1.0mA/cm ²	116°	>45°
17 λεπτά	30V	2.2mA/cm ²	0.5mA/cm ²	113°	>60°
21 λεπτά	30V	2.2mA/cm ²	0.2mA/cm ²	112°	>90°
25 λεπτά	30V	2.2mA/cm ²	0.3mA/cm ²	110°	>120°
10 λεπτά (Δείγμα #9)	25.5V	-	-	140°	>20°



Διάγραμμα 1: Επίδραση χρόνου εναπόθεσης στην γωνία επαφής μωριστικών αλάτων του μαγγανίου σε υποστρώματα χαλκού. Ένθετες φωτογραφίες από σταγόνες νερού πάνω στα αντίστοιχα δείγματα.

Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων του Πίνακα 7 και του Διαγράμματος 1 παρατηρείται ότι για τις εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου, η βέλτιστη γωνία επαφής (139°) επιτυγχάνεται για εναπόθεση 5 λεπτών, με σταδιακή επιβολή δυναμικού από τα 15 V έως τα 20 V. Επιπλέον παρατηρείται ότι για τις συγκεκριμένες εναποθέσεις, το δυναμικό είναι ο καθοριστικός παράγοντας που επηρεάζει την συνάφεια. Για χαμηλό δυναμικό, η σταγόνα νερού απομακρύνεται από την επιφάνεια όταν το υπόστρωμα βρίσκεται υπό κλίση (Σχήμα 12.72, αριστερά), ενώ για αυξημένο δυναμικό, η συνάφεια αυξάνεται, με την σταγόνα να συγκρατείται ακόμα και με περιστροφή του υποστρώματος κατά 90° (Σχήμα 12.72, δεξιά). Πιο αναλυτικά, μελετώντας τα δείγματα με χρόνο εναπόθεσης 17, 21 και 25 λεπτά, παρατηρείται ότι για την ίδια τιμή επιβαλλόμενου δυναμικού, η γωνία κύλισης, συνεπώς και η συνάφεια, αυξάνονται όσο αυξάνεται ο χρόνος εναπόθεσης.



Σχήμα 12.72: Κύλιση σταγόνας νερού πάνω σε επικάλυψη μυριστικών αλάτων του μαγγανίου για χρόνο εναπόθεσης 5 λεπτών (αριστερά). Συγκράτηση σταγόνας από την επιφάνεια για χρόνο εναπόθεσης 25 λεπτών (δεξιά).

Τα παραπάνω παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς δείχνουν ότι είναι δυνατόν να φτιαχτούν επιφάνειες επικαλύψεων μυριστικών αλάτων του μαγγανίου με ελεγχόμενες και επιθυμητές ιδιότητες γωνίας επαφής και κύλισης. Πιο αναλυτική αναφορά στον τρόπο ελέγχου των ρυθμιζόμενων αυτών ιδιοτήτων θα γίνει σε επόμενη ενότητα.

11.2.2 Βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης για το ηλεκτρολυτικό διάλυμα μυριστικού οξέος/χλωριούχου λανθανίου.

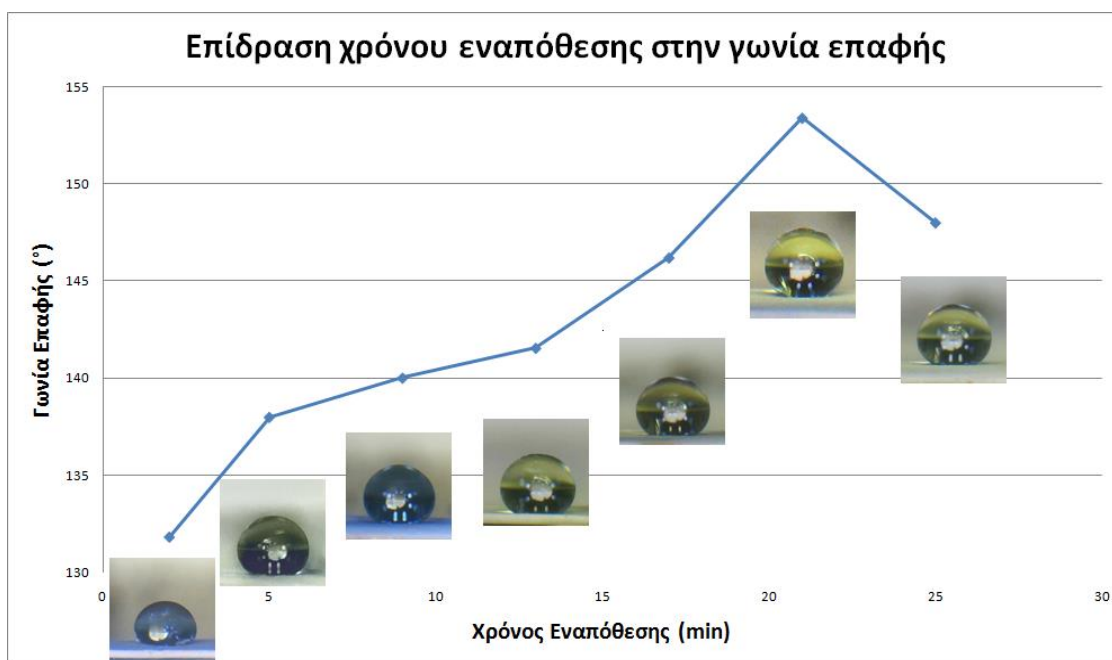
Από το σύνολο των πειραμάτων της ενότητας 6.3 προέκυψαν αντίστοιχα αποτελέσματα σχετικά με τις βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης των μυριστικών αλάτων του λανθανίου που οδηγούν στην επίτευξη καλύτερης γωνίας επαφής. Στον Πίνακα 8 αναγράφονται συνοπτικά τα αποτελέσματα μέτρησης της γωνίας επαφής και γωνίας κύλισης, μαζί με τις αντίστοιχες συνθήκες εναπόθεσης των πειραμάτων της ενότητας 6.3. Επιπλέον συμπεριλαμβάνονται και τα στοιχεία της εναπόθεσης μυριστικού άλατος του λανθανίου στο επεξεργασμένο υπόστρωμα

χαλκού (Δείγμα #11) των πειραμάτων της προηγούμενης ενότητας (11.1) για περαιτέρω σύγκριση. Τα αποτελέσματα του Πίνακα 8 παρουσιάζονται συνοπτικά και στο Διάγραμμα 2, με ένθετες φωτογραφίες των μετρήσεων γωνίας επαφής πάνω σε κάθε δείγμα.

Πίνακας 8: Συγκεντρωτικά στοιχεία και αποτελέσματα πειραμάτων μελέτης επίδρασης χρόνου και δυναμικού στην υδροφοβικότητα των εναποθέσεων μυριστικών αλάτων του λανθανίου.

Χρόνος εναπόθεσης	Δυναμικό εναπόθεσης	Πυκν. Ρεύματος (έναρξη)	Πυκν. Ρεύματος (τέλος)	Γωνία επαφής	Γωνία κύλισης
2 λεπτά	20V	2.2mA/cm ²	0.5mA/cm ²	131°	~10°
5 λεπτά	20V	2.0mA/cm ²	0.8mA/cm ²	138°	~5°
9 λεπτά	25V	2.0mA/cm ²	0.4mA/cm ²	140°	~5°
13 λεπτά	25V	2.1mA/cm ²	0.2mA/cm ²	141°	~5°
17 λεπτά	30V	2.0mA/cm ²	0.1mA/cm ²	146°	<5°
21 λεπτά	30V	2.1mA/cm ²	0.1mA/cm ²	153°	<5°
25 λεπτά	30V	2.5mA/cm ²	0.1mA/cm ²	148°	<5°
20 λεπτά	30V	-	-	148°	<5°

(Δείγμα #11)



Διάγραμμα 2: Επίδραση χρόνου εναπόθεσης στην γωνία επαφής, για εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου σε υποστρώματα χαλκού. Ένθετες φωτογραφίες από σταγόνες νερού πάνω στα αντίστοιχα δείγματα.

Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων παρατηρείται ότι για τις εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου, η βέλτιστη γωνία επαφής (153°) επιτυγχάνεται για χρόνο εναπόθεσης 21 λεπτών, τάση 30 V και για χαμηλή τελική πυκνότητα ρεύματος ($0.1-0.2\text{mA/cm}^2$) (Πίνακας 8). Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αντίθεση με τα δείγματα εναποθέσεων μυριστικών αλάτων του μαγγανίου που παρουσίαζαν αύξηση της συνάφειας αυξανόμενου του χρόνου και δυναμικού εναπόθεσης, τα δείγματα επικαλύψεων μυριστικών αλάτων του λανθανίου είχαν πολύ χαμηλή συνάφεια ανεξαρτήτως των δύο παραμέτρων αυτών.

Συνεπώς για τις εναποθέσεις μυριστικού άλατος του λανθανίου, ο χρόνος εναπόθεσης και η τιμή του επιβαλλόμενου δυναμικού δεν επηρεάζουν σε τόσο μεγάλο βαθμό τη συνάφεια μεταξύ σταγόνας και υποστρώματος. Οι γωνίες κύλισης κυμαίνονται στα πλαίσια ενός εύρους μεταξύ $2-10^\circ$. Επιπλέον παρατηρείται μία μείωση της συνάφειας και της γωνίας κύλισης σε τιμές κάτω των 5° για μεγαλύτερο χρόνο εναπόθεσης και δυναμικού, λόγω πληρέστερης κάλυψης της επιφάνειας του δοκιμίου χαλκού.

Η μεγαλύτερη αυτή κάλυψη της επιφάνειας, η οποία οφείλεται στην συνδυαστική αύξηση του επιβαλλόμενου δυναμικού και του χρόνου εναπόθεσης, επιφέρει επίσης καλύτερες γωνίες επαφής. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα πιστοποιείται συγκρίνοντας το δείγμα με χρόνο εναπόθεσης 9 λεπτών με το δείγμα των 17 λεπτών. Στο πρώτο εκ των δύο εφαρμόστηκε δυναμικό 25 V κατά την διάρκεια της εναπόθεσης, ενώ στο δεύτερο το δυναμικό ήταν 30V. Η γωνία επαφής αντίστοιχα αυξήθηκε από τις 140° στις 146° . Συνεπώς η αύξηση του δυναμικού και του χρόνου επιφέρει καλύτερη γωνία επαφής. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και από τα υπόλοιπα αποτελέσματα του Πίνακα 8.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η βέλτιστη γωνία επαφής για τις επικαλύψεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου επιτυγχάνεται για χρόνο εναπόθεσης 21 λεπτών. Η βελτίωση της γωνίας επαφής με αυξανόμενο χρόνο εναπόθεσης είναι φανερή τόσο μακροσκοπικά και οπτικά, όσο και έπειτα από την μέτρηση των αντίστοιχων γωνιών επαφής με το λογισμικό ImageJ. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ελάττωση της γωνίας επαφής για το δείγμα με χρόνο εναπόθεσης 25 λεπτά ενδεχομένως να οφείλεται στην ανάπτυξη του μεγέθους των κρυστάλλων και μερικής εξάλειψης ορισμένων ιεραρχικών μικρο/νανο δομών.

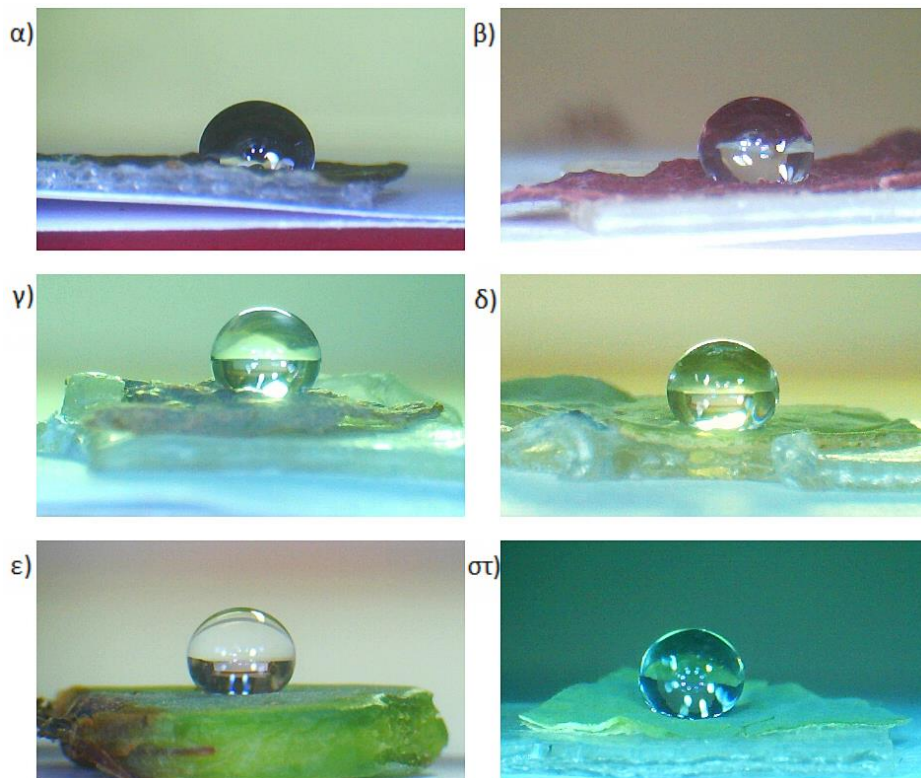
Η συνάφεια των παραπάνω δειγμάτων με το νερό χαρακτηρίζεται ως πολύ μικρή στο σύνολό της, τόσο για μικρό όσο και για μεγάλο χρόνο εναπόθεσης. Οι σταγόνες νερού δεν συγκρατούνταν από την εναπόθεση, και η γωνία κύλισης για τα περισσότερα δείγματα ήταν κάτω των 5 μοιρών (Πίνακας 8). Επιπλέον σημειώνεται ότι η αυξημένη συνάφεια μεταξύ του λεπτού υμενίου εναπόθεσης και της σταγόνας νερού για το δείγμα με χρόνο εναπόθεσης 2 λεπτών οφείλεται στην μη πλήρη κάλυψη του υποστρώματος χαλκού, λόγω του μικρού χρόνου εναπόθεσης.

Κεφάλαιο 12 : Βιομιμητικές επιφάνειες

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που περιγράφηκαν στον Κεφάλαιο 7. Συγκεκριμένα γίνεται η επιλογή των βιολογικών δειγμάτων που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία, καθώς και καταγραφή των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα πειράματα αναπαραγωγής της επιφανειακής δόμησης των βιολογικών αυτών δειγμάτων σε μεμβράνες κυτταρίνης.

12.1 Επιλογή βιολογικών δειγμάτων (φυτών)

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων γωνίας επαφής στην επιφάνεια των φυτών, όπως αυτή μετρήθηκε με τον τρόπο που περιγράφεται στις ενότητες 7.1 και 9.1. Φωτογραφίες ορισμένων εκ των βιολογικών δειγμάτων που μελετήθηκαν ως προς την γωνία επαφής τους παρουσιάζονται στο Σχήμα 12.73.



Σχήμα 12.73: Φωτογραφίες σταγόνων νερού πάνω σε επιφάνειες φυτών: (α) Πικροδάφνη; (β) Δαμασκηλιά; (γ) Εχεβέρια; (δ) Κέρκις; (ε) Αλόη; (στ) Φύλλο νεαρού λωτού.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων στατικής γωνίας επαφής και γωνίας κύλισης όλων των βιολογικών δειγμάτων που μελετήθηκαν παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9: Γωνίες επαφής και συνάφεια φυτών που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία, με σκοπό την χρήση τους ως βιολογικά δείγματα προς μίμηση.

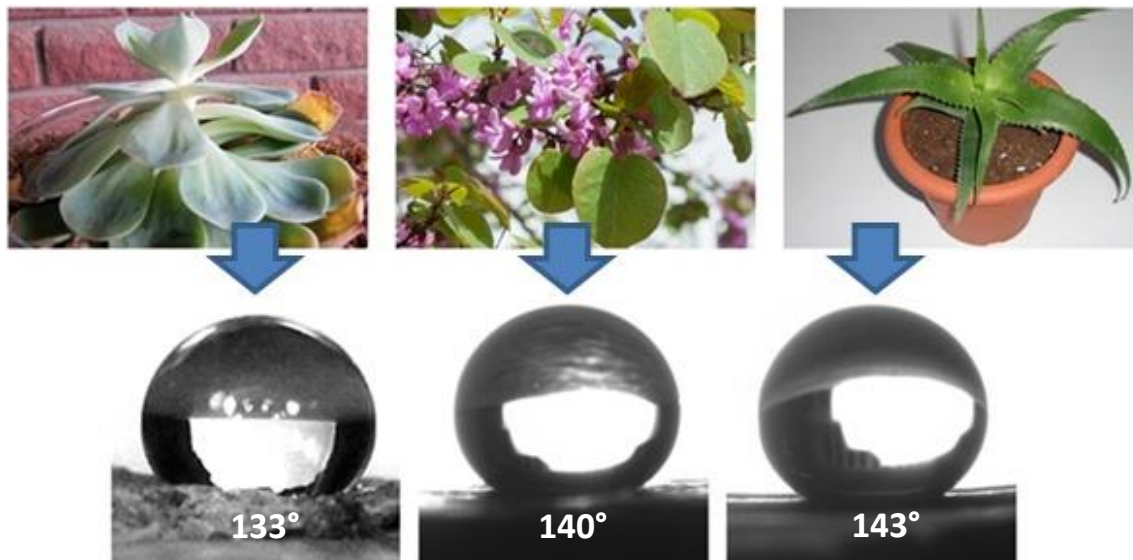
Φυτό	Γένος	Συνάφεια με νερό (Γωνία κύλισης)	Γωνία επαφής
Πικροδάφνη	<i>Nerium oleander</i>	~45°	111°
Μανόλια	<i>Magnolia</i>	~60°	113°
	<i>Michelia doltsopa</i>		
Τριαντάφυλλο	<i>Rose rubiginosa</i>	>90°	122°
Δαμασκηλιά	<i>Prunus nigra</i>	~45°	126°
Εχεβέρια (αποξηραμένη)	<i>Echeveria runyonii</i>	~5°	130°
Εχεβέρια (χλωρή)	<i>Echeveria runyonii</i>	~5°	133°
Κέρκις	<i>Cercis</i>	<10°	140°
	<i>siliquastrum</i>		
Αλόη	<i>Aloe bulbillifera</i>	~5°	143°
Νούφαρο/Λωτός (νεαρός)	<i>Nelumbo nucifera</i>	<5°	145°
Νούφαρο/Λωτός	<i>Nelumbo nucifera</i>	<5°	161±2° (18)

Βάσει των παραπάνω στοιχείων του Πίνακα 9, τα φυτά τα οποία επιλέχθηκαν ως τα βέλτιστα βιολογικά δείγματα για αναπαραγωγή της επιφανειακής τους δομής και δημιουργίας βιομιμητικών φιλμ είναι η αλόη, η κέρκις και η εχεβέρια. Τα τρία αυτά φυτά επιλέχθηκαν καθώς είχαν την μεγαλύτερη στατική γωνία επαφής από τα υπόλοιπα δείγματα που εξετάστηκαν. Ο λωτός μελετήθηκε για λόγους σύγκρισης.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν επιπλέον και οι εξής παρατηρήσεις: Πρώτον, για τα φύλλα του λωτού παρατηρήθηκε ότι ένα νεαρό φύλλο είχε μικρότερη γωνία επαφής σε σύγκριση με ένα πιο ώριμο φύλλο. Αυτό ενδεχομένως συμβαίνει καθώς το φυτό «χτίζει» καλύτερες επιφανειακές δομές όσο μεγαλώνει. Ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε έπειτα από δημιουργία μίας επιφανειακής «πληγής» στην επιφάνεια ενός φύλλου του φυτού. Στην περιοχή της βλάβης, το φυτό είχε χάσει την υπερ-υδροφοβικότητα του και η γωνία επαφής ήταν μικρότερη των 90°. Με την παρέλευση ενός χρονικού διαστήματος 2-3 εβδομάδων όμως, η συγκεκριμένη περιοχή αποκαταστάθηκε και η υπερ-υδροφοβικότητα της επανήλθε.

Δεύτερον, για τα φύλλα εχεβέριας παρατηρήθηκε ότι η γωνία επαφής μειώνεται έπειτα από ξήρανση του φύλλου.

Τα τρία φυτά που επιλέχθηκαν προς περαιτέρω μελέτη για την παρούσα εργασία παρουσιάζονται ξανά στο Σχήμα 12.74, με τις αντίστοιχες φωτογραφίες και γωνίες επαφής τους.



Σχήμα 12.74: Τα τρία φυτά που επιλέχθηκαν για την παρούσα μελέτη, με τις αντίστοιχες γωνίες επαφής τους: Εχεβέρια (αριστερά), Κέρκις (μέση), Αλόη (δεξιά).

12.2 Αποτελέσματα πειραμάτων διαλύματος αποτύπωσης

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων της ενότητας 7.2 και 7.3, όπου περιγράφεται η διαδικασία παραγωγής μεμβρανών κυτταρίνης από ένα ιξώδες διάλυμα αποτύπωσης οξικής κυτταρίνης-ακετόνης.

12.2.1 Δημιουργία μεμβρανών αποτύπωσης από οξική κυτταρίνη.

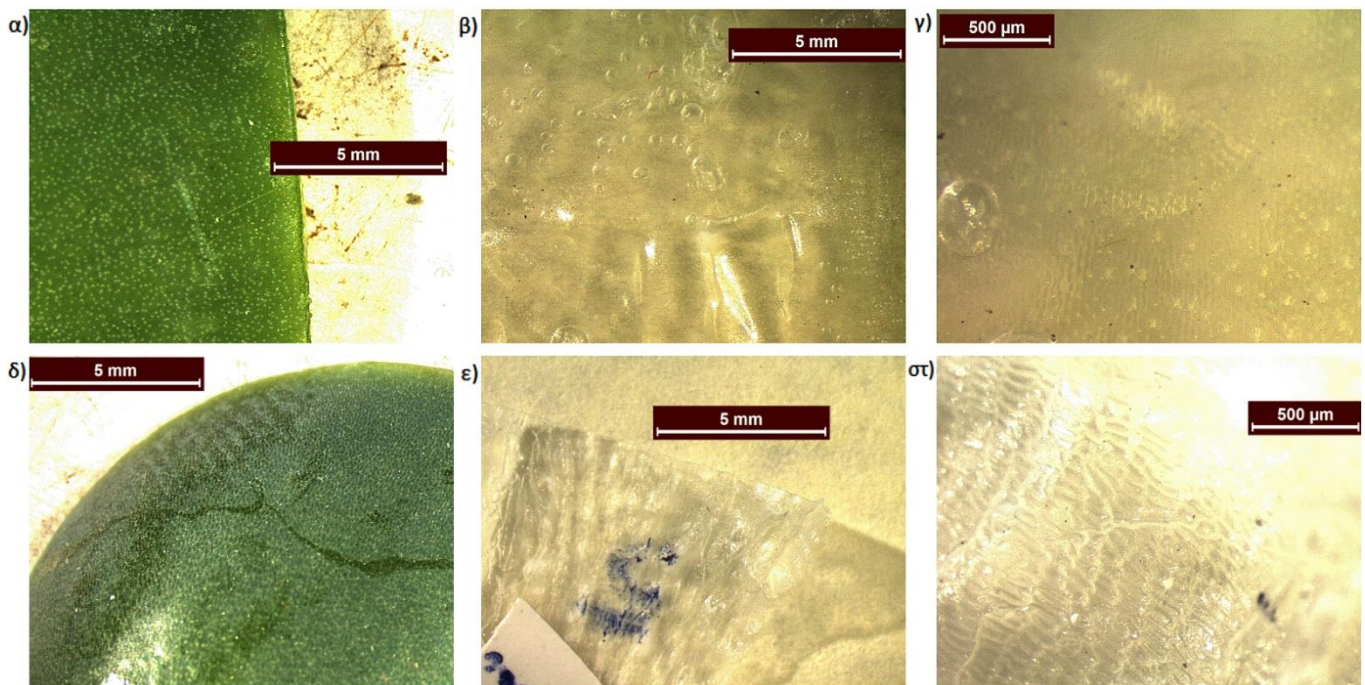
Με χρήση ενός διαλύματος αποτύπωσης, δημιουργήθηκαν μεμβράνες κυτταρίνης, οι οποίες παρουσίαζαν την αντίθετη επιφανειακή δόμηση των αρχικών βιολογικών δειγμάτων. Οι μεμβράνες αυτές αποτελούσαν συνεπώς μία «αρνητική» αποτύπωση, δηλαδή ένα καλούπι. Αρχικά, μία τέτοια μεμβράνη κυτταρίνης παράχθηκε με βάση ένα φύλλο λωτού, καθώς τα φύλλα του φυτού αυτού παρουσιάζουν μακροσκοπικά χαρακτηριστικές επιφανειακές λεπτομέρειες, όπως για παράδειγμα νευρώσεις. Έπειτα από την στερεοποίηση της μεμβράνης

κυτταρίνης χάρις στην εξάτμιση του διαλύτη (ακετόνη), παρατηρήθηκε ότι οι νευρώσεις της επιφάνειας του φύλλου είχαν αποτυπωθεί επιτυχώς (Σχήμα 12.75).



Σχήμα 12.75: Μembrάνη κυτταρίνης με αποτύπωση της επιφανειακής δομής ενός φύλλου λωτού.

Έπειτα από την επιτυχή αυτή αποτύπωση, ακολούθησε αποτύπωση των τριών φυτών που επιλέχθηκαν προς μελέτη για την συγκεκριμένη εργασία (αλόη, κέρκις, και εχεβέρια). Καθώς οι επιφάνειες των φύλλων αλόης και εχεβέριας δεν παρουσίαζαν χαρακτηριστικές μακροσκοπικές δομές, ώστε να επιβεβαιωθεί η επιτυχής αποτύπωση, ακολούθησε μελέτη τους σε στερεοσκόπιο προς επιβεβαίωση της αναπαραγωγής των επιφανειακών λεπτομερειών.



Σχήμα 12.76: Φωτογραφίες φύλλων φυτών και μεμβράνης κυτταρίνης με την αρνητική αποτύπωση της επιφανειακής δομής τους: (α) φύλλο αλόης; (β) μεμβράνη κυτταρίνης με την αρνητική αποτύπωση του φύλλου αλόης; (γ) μεγέθυνση της μεμβράνης κυτταρίνης αλόης; (δ) φύλλο εχεβέριας; (ε) μεμβράνη κυτταρίνης με την αρνητική αποτύπωση εχεβέριας; (στ) μεγέθυνση της μεμβράνης από εχεβέρια.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 12.76, η αποτύπωση των επιφανειακών λεπτομερειών των φύλλων αλόης και εχεβέριας ήταν επίσης επιτυχής. Οι χαρακτηριστικές δομές (εξογκώματα) των επιφανειών των φυτών (Σχήμα 12.76 (α), (δ)) αποτυπώθηκαν επιτυχώς στην μεμβράνη κυτταρίνης, ενώ οι μεγεθύνσεις των αντίστοιχων επιφανειών εμφανίζουν λεπτομερώς την αντιγραφή των «διαμερισμάτων» των κυττάρων και των εξογκωμάτων (Σχήμα 12.76, (γ), (στ)).

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η γέλη αποτύπωσης οξικής κυτταρίνης/ακετόνης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποτύπωση επιφανειακών λεπτομερειών με ικανοποιητικά αποτελέσματα.

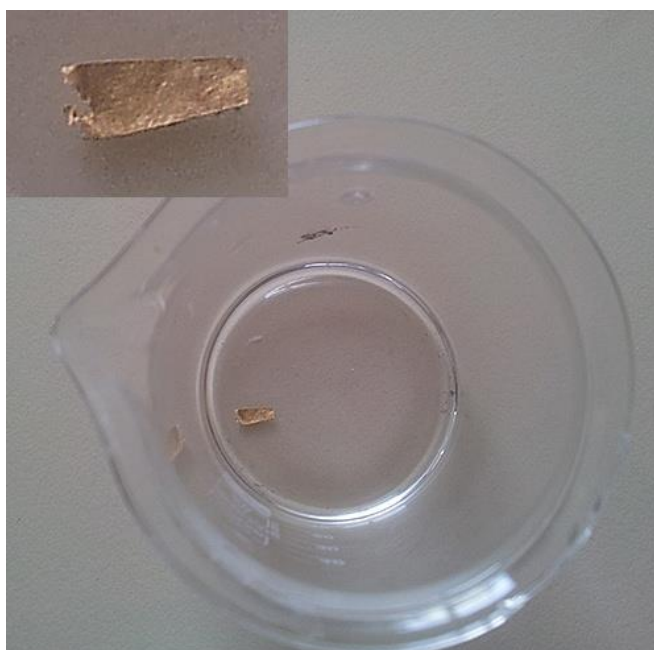


Σχήμα 12.77: Φωτογραφίες φύλλου νεαρού λωτού και μεμβράνης κυτταρίνης με την αρνητική αποτύπωση της επιφανειακής δομής του: (α) φύλλο λωτού; (β) μεμβράνη κυτταρίνης με την αρνητική αποτύπωση του φύλλου λωτού; (γ) μεγέθυνση της μεμβράνης κυτταρίνης.

Επιπλέον, για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται αντίστοιχες φωτογραφίες από την επιφάνεια ενός νεαρού φύλλου λωτού (Σχήμα 12.77). Φαίνεται χαρακτηριστικά ότι η επιφάνεια του λωτού διακρίνεται από μία τραχύτητα, η οποία καλύπτει ομοιόμορφα όλη την επιφάνεια του φύλλου. Η αυξημένη γωνία επαφής και υδροφοβικότητα των φύλλων του λωτού οφείλεται σε αυτήν την ιεραρχική δόμηση της επιφάνειας, με πολλά μικροσκοπικά εξογκώματα, τα οποία την καλύπτουν πλήρως. Αντίστοιχα, η επιφάνεια ενός φύλλου αλόης παρουσιάζει επίσης ανάλογα εξογκώματα (Σχήμα 12.76 (α)), αλλά στην περίπτωση της, τα εξογκώματα αυτά είναι πολύ μεγαλύτερα σε μέγεθος και δεν καλύπτουν την επιφάνεια πλήρως. Αντιθέτως, μεταξύ των εξογκωμάτων υπάρχουν περιοχές 100 μm περίπου, οι οποίες δεν παρουσιάζουν ιεραρχικές δομές. Το γεγονός αυτό εξηγεί την μικρότερη γωνία επαφής σε σύγκριση με αυτή που μετράται στα φύλλα του λωτού. Τέλος στην περίπτωση της εχεβέριας, η επιφάνεια ενός φύλλου του φυτού δεν εμφανίζει μακροσκοπικά χαρακτηριστικές δομές (Σχήμα 12.76 (δ)). Αντιθέτως, η επιφάνεια καλύπτεται κυρίως από έναν κηρό με χαρακτηριστική λάμψη. Η έλλειψη τραχύτητας και ιεραρχικών δομών αιτιολογεί την μικρότερη γωνία επαφής των φύλλων της εχεβέριας.

12.2.2 Δημιουργία βιομιμητικών φιλμ χρυσού.

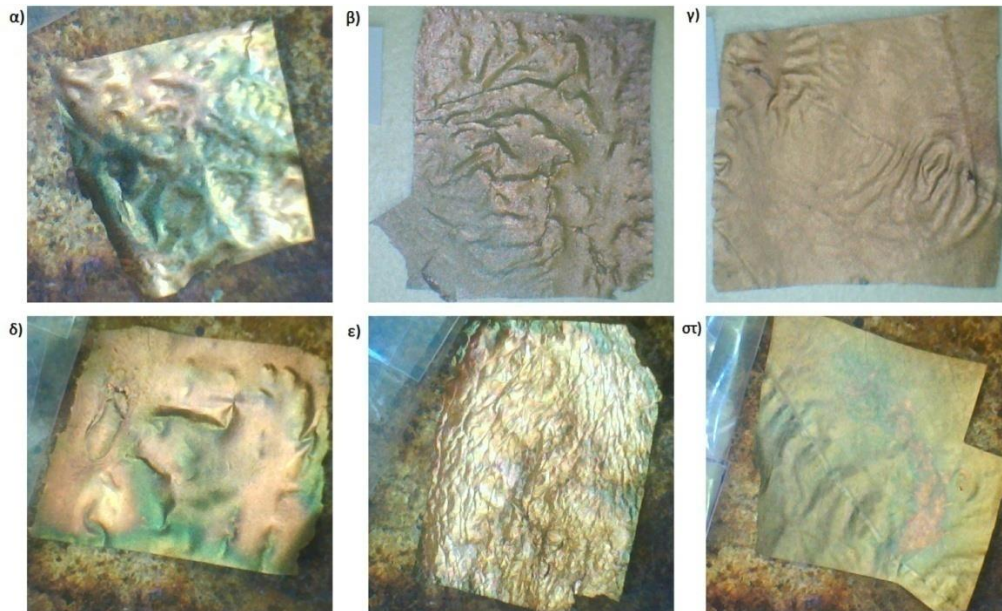
Έπειτα από την επιχρύσωση των μεμβρανών κυτταρίνης που παράχθηκαν στην προηγούμενη ενότητα, έγινε έλεγχος εμβάπτισης ενός κομματιού επιχρυσωμένης μεμβράνης κυτταρίνης μέσα σε διάλυμα ακετόνης. Παρατηρήθηκε ότι για χρόνο επιχρύσωσης κάτω των 6 λεπτών ο χρυσός διαλυόταν μαζί με την κυτταρίνη στον όγκο της ακετόνης. Αντιθέτως, για χρόνο επιχρύσωσης μεγαλύτερο των 6 λεπτών, η κυτταρίνη διαλυόταν και απομακρυνόταν πλήρως, ενώ το βιομιμητικό φιλμ χρυσού παρέμενε ακέραιο, οδηγώντας έτσι στον πλήρη διαχωρισμό των δύο υλικών, και την παραγωγή αυτοτελούς βιομιμητικού φιλμ χρυσού (Σχήμα 12.78).



Σχήμα 12.78: Διάλυση επιχρυσωμένης μεμβράνης κυτταρίνης σε διάλυμα ακετόνης. Στο ένθετο πάνω αριστερά παρουσιάζεται η μεγέθυνση που δείχνει το αυτοτελές, μη διαλυμένο βιομιμητικό στρώμα χρυσού.

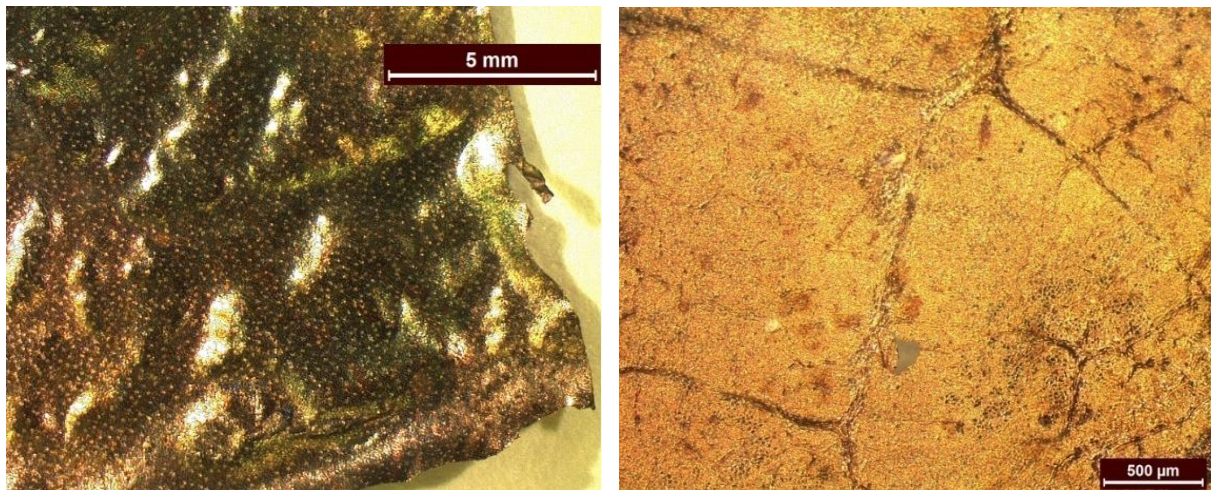
Ο συνολικός χρόνος επιχρύσωσης ορισμένων μεμβρανών επεκτάθηκε στα 9 λεπτά, με σκοπό τα βιομιμητικά φιλμ χρυσού να είναι πιο εύκολα διαχειρίσιμα. Οι συνθήκες και τα όργανα επιχρύσωσης αναφέρονται αναλυτικά στην ενότητα 7.4.

Στο Σχήμα 12.79 παρουσιάζονται φωτογραφίες των ορισμένων εκ των επιχρυσωμένων μεμβρανών κυτταρίνης. Μακροσκοπικά παρατηρείται ότι διάφορες επιφανειακές λεπτομέρειες, όπως οι νευρώσεις των φύλλων της κέρκις, αποτυπώθηκαν επιτυχώς και στα στρώματα του χρυσού.



Σχήμα 12.79: Επιχρυσωμένες μεμβράνες κυτταρίνης: Αλόη (α, δ); Εχεβέρια (β, ε); Κέρκις (γ, στ).

Οι επιφάνειες των επιχρυσωμένων μεμβρανών κυτταρίνης μελετήθηκαν εκ νέου σε στερεοσκόπιο (Σχήμα 12.80), ώστε να επιβεβαιωθεί με μεγαλύτερη ευκρίνεια η μεταφορά των επιφανειακών λεπτομερειών των φυτών στα στρώματα χρυσού.



Σχήμα 12.80: Εικόνες στερεοσκοπίου: Επιχρυσωμένη μεμβράνη κυτταρίνης από αλόη (αριστερά).
Επιχρυσωμένη μεμβράνη κυτταρίνης από κέρκι (δεξιά).

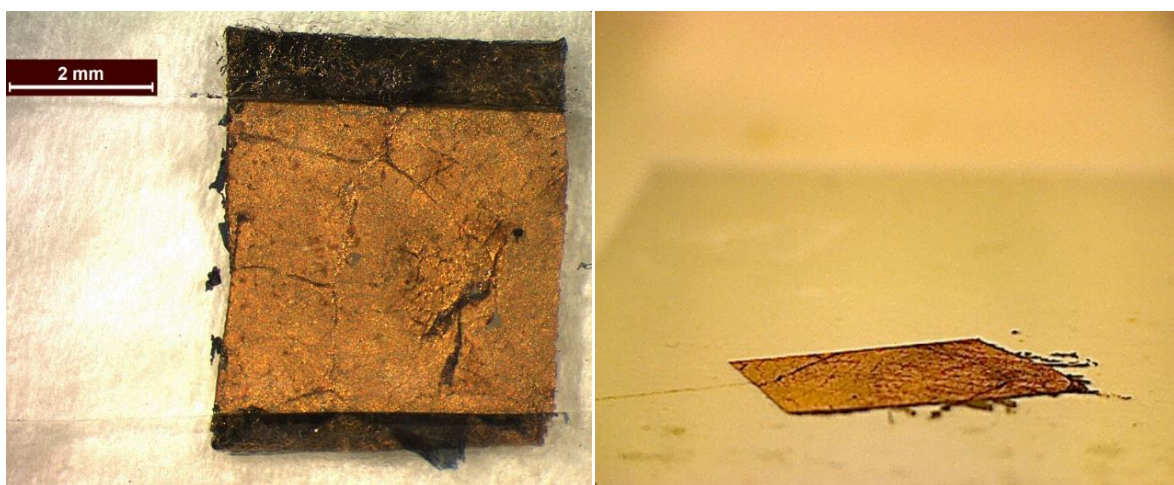
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 12.80, η μεταφορά των επιφανειακών λεπτομερειών από την μεμβράνη αποτύπωσης στο στρώμα επιχρυσώσεως ήταν επιτυχής. Συγκεκριμένα για τις επιχρυσωμένες μεμβράνες κυτταρίνης που παράχθηκαν από φύλλα αλόης, είναι εμφανής η αποτύπωση των χαρακτηριστικών εξογκωμάτων της αλόης και στην επιφάνεια της επιχρυσώσεως (Σχήμα 12.80, αριστερά). Αντίστοιχα, για τις επιχρυσώσεις των μεμβρανών

κυτταρίνης που παράχθηκαν από φύλλα κέρκις, παρατηρείται ότι οι νευρώσεις των φύλλων της κέρκις αποτυπώθηκαν εξίσου επιτυχώς στις επιχρυσώσεις (Σχήμα 12.80, δεξιά).

Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την μεταφορά των επιφανειακών δομών των βιολογικών δειγμάτων και στις επιχρυσωμένες μεμβράνες. Με στερέωση των επιχρυσωμένων μεμβρανών πάνω σε διαφάνειες πολυστυρενίου με την διαδικασία που περιγράφεται στην ενότητα 7.4, δημιουργήθηκαν αυτοτελή δοκίμια βιομιμητικού χρυσού για κάθε φυτό. Ορισμένα από τα δοκίμια αυτά παρουσιάζονται στα Σχήματα 12.81 και 12.82.



Σχήμα 12.81: Δοκίμια βιομιμητικού χρυσού πάνω σε διαφάνεια πολυστυρενίου.



Σχήμα 12.82: Μεγέθυνση δοκίμιου βιομιμητικού χρυσού από κέρκι (αριστερά). Πλάγια φωτογραφία δοκίμιου βιομιμητικού χρυσού από κέρκι (δεξιά).

Σε αυτό το σημείο σημειώνεται ότι τα βιομιμητικά φιλμ χρυσού μπορούν να στερεωθούν πάνω στην διαφάνεια του πολυστυρενίου με κολλητική ταινία, όπως το δοκίμιο του Σχήματος

12.81 (δεξιά). Παρόλα αυτά, τα περισσότερα δείγματα δημιουργήθηκαν χωρίς την χρήση της ταινίας, καθώς αυτή μείωνε την επιφάνεια του δοκιμίου που ήταν διαθέσιμη προς εναπόθεση.

Κεφάλαιο 13 : Αποτελέσματα εναποθέσεων μυριστικών αλάτων πάνω σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που περιγράφηκαν στον Κεφάλαιο 8. Συγκεκριμένα μελετώνται αρχικά τα αποτελέσματα των δοκιμαστικών πειραμάτων επινικέλωσης, και στην συνέχεια αυτά των εναποθέσεων μυριστικών αλάτων πάνω στα βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού που δημιουργήθηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Τέλος παρουσιάζονται οι μετρήσεις γωνίας επαφής και γωνίας κύλισης των παραχθέντων υδρόφοβων και υπερ-υδρόφοβων υμενίων.

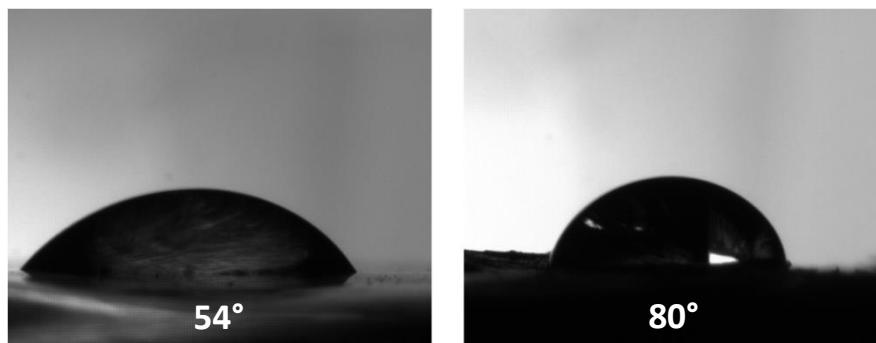
13.1 Δοκιμαστικά πειράματα επινικέλωσης: Αποτελέσματα

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων της ενότητας 8.1, όπου μελετήθηκε η επιρροή των βιομιμητικών υποστρωμάτων στην βελτίωση της γωνίας επαφής μιας επινικελωμένης επιφάνειας.



Σχήμα 13.83: Εναποθέσεις νικελίου δοκιμαστικών πειραμάτων: Επινικέλωση κοινού υποστρώματος χαλκού (αριστερά). Επινικέλωση βιομιμητικού υποστρώματος χρυσού από αλόη (δεξιά).

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 13.83, οι επινικελώσεις ήταν επιτυχής τόσο για το υπόστρωμα χαλκού, όσο και για το υπόστρωμα χρυσού. Για να μελετηθεί κατά πόσο μία βιομιμητική επιφανειακή δομή βελτιώνει την συμπεριφορά απώθησης του νερού, έγινε ρίψη σταγόνας όγκου 10μL και στα δύο δοκιμαστικά δοκίμια (Σχήμα 13.84).



Σχήμα 13.84: Σταγόνα νερού πάνω στα δύο επινικελωμένα δοκιμαστικά δοκίμια, και οι αντίστοιχες γωνίες επαφής: Επινικέλωση χαλκού (αριστερά), επινικέλωση βιομιμητικού χρυσού (δεξιά).

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 13.84, η βιομιμητική δόμηση της επιφάνειας του χρυσού οδηγεί σε μία καλύτερη γωνία επαφής. Συνεπώς επιβεβαιώνεται ότι ένα βιομιμητικό υπόστρωμα βελτιώνει την συμπεριφορά του εναποτιθέμενου νικελίου προς μεγαλύτερες γωνίες επαφής, λόγω της καταλληλότερης επιφανειακής δόμησης και του προφίλ τραχύτητας. Επιπλέον σημειώνεται ότι για το επινικελωμένο δοκίμιο χαλκού, η σταγόνα του νερού άρχισε να απλώνεται μετά την ρίψη, οδηγώντας σε ακόμα πιο υδρόφιλες γωνίες επαφής. Αντιθέτως, για το επινικελωμένο δοκίμιο βιομιμητικού χρυσού, η γωνία επαφής της σταγόνας δεν μεταβλήθηκε. Συνεπώς η επιφανειακή δομή ενός βιομιμητικού υποστρώματος εμποδίζει την εισχώρηση της μάζας νερού στο ενδιάμεσο των δομών της επιφάνειας.

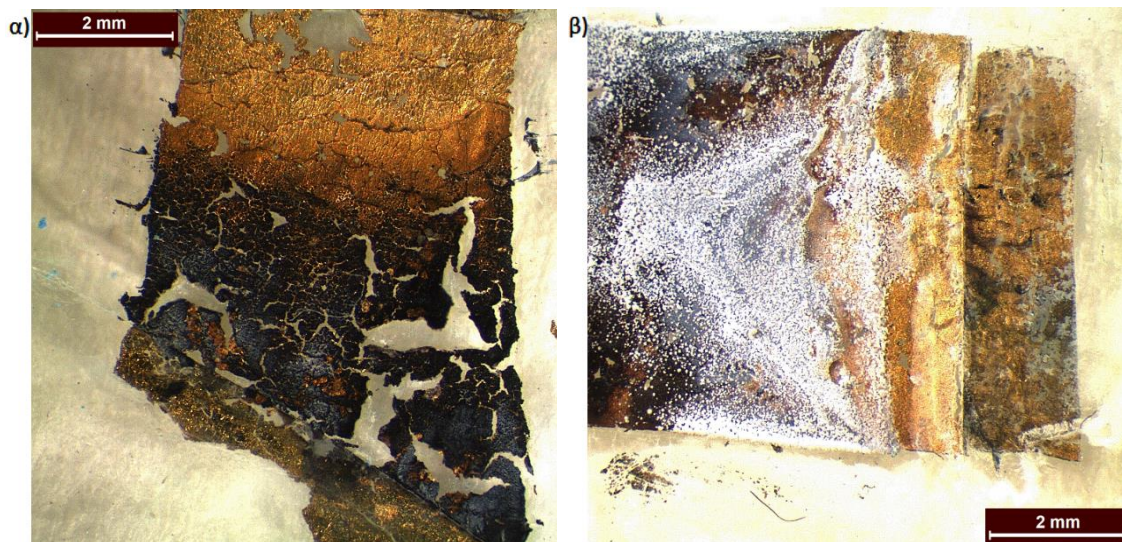
13.2 Εναποθέσεις μυριστικών αλάτων πάνω σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού: Αποτελέσματα

Μέσω των πειραμάτων επινικέλωσης της προηγούμενης ενότητας επιβεβαιώθηκε ότι τα βιομιμητικά υποστρώματα βελτιώνουν την γωνία επαφής των εναποθέσεων που γίνονται στην επιφάνειά τους. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων της ενότητας 8.2, όπου μελετώνται οι εναποθέσεις μυριστικών αλάτων πάνω στα βιομιμητικά υποστρώματα .

13.2.1 Εναποθέσεις από διάλυμα μυριστικού οξέος/χλωριούχου μαγγανίου.

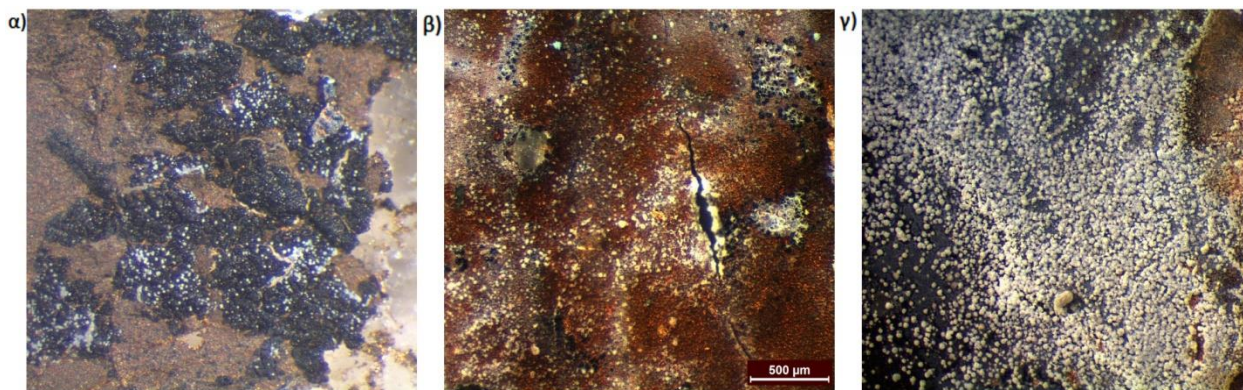
Βάσει των πειραμάτων της ενότητας 6.3 και των αποτελεσμάτων που προέκυψαν σχετικά με τις βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης μυριστικού άλατος του μαγγανίου, βρέθηκε ότι η μεγαλύτερη γωνία επαφής για τις εναποθέσεις αυτές επιτυγχάνεται για δυναμικό 15-20 V και χρόνο εναπόθεσης 5 λεπτών.

Έπειτα από αρχικά πειράματα εναπόθεσης σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού και για τα τρία φυτά, διαπιστώθηκε ότι η εφαρμογή των βέλτιστων συνθηκών ήταν δύσκολη. Και στα τρία βιομιμητικά υποστρώματα παρατηρήθηκε καταστροφή και αποσάθρωση της επιφάνειας του φιλμ χρυσού, λόγω της έντονης έκλυσης φυσαλίδων υδρογόνου (Σχ. 13.85, (α)). Λόγω αυτής της υποβάθμισης των υποστρωμάτων, ήταν αδύνατη η μέτρηση γωνίας επαφής επάνω τους, καθώς οι σταγόνες του νερού διαπερνούσαν το δοκίμιο και επικάθονταν στην διαφάνεια του πολυστυρενίου, δίνοντας έτσι εσφαλμένες τιμές γωνίας επαφής.



Σχήμα 13.85: Εναποθέσεις μυριστικού άλατος του μαγγανίου πάνω σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού: (α) εναπόθεση για βέλτιστες συνθήκες; (β) εναπόθεση με πιο ήπιες συνθήκες.

Για τους παραπάνω λόγους έπρεπε να χρησιμοποιηθούν διαφορετικές συνθήκες, ώστε το εύθραυστο βιομιμητικό στρώμα χρυσού να μην καταστρέφεται. Συγκεκριμένα, το δυναμικό επιβλήθηκε σταδιακά, με αργό ρυθμό, και η αύξησή του σταματούσε κάθε φορά που παρατηρούταν αύξηση της έκλυσης αερίου υδρογόνου. Με τον τρόπο αυτό παράχθηκαν επικαλύψεις χωρίς καταστροφή του υποστρώματος (Σχήμα 13.85, (β)). Μεγεθύνσεις των επικαλύψεων αυτών παρουσιάζονται στο Σχήμα 13.86.



Σχήμα 13.86: Μεγεθύνσεις εναποθέσεων μωριστικού άλατος του μαγγανίου σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού: (α) εναπόθεση σε υπόστρωμα από εχεβέρια; (β) εναπόθεση σε υπόστρωμα από κέρκι; (γ) εναπόθεση σε υπόστρωμα από αλόη.

Όπως παρατηρείται στις μεγεθύνσεις του Σχήματος 13.86, η εναπόθεση μωριστικών αλάτων του μαγγανίου ήταν επιτυχής και για τα τρία βιομιμητικά υποστρώματα. Επιπλέον, το υπόστρωμα από αλόη, (Σχήμα 13.86 (γ)), παρουσιάζει πιο πυκνή και ομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι παρόλο που το διάλυμα εναπόθεσης ήταν το ίδιο, η αλλαγή του υποστρώματος και των συνθηκών εναπόθεσης επέφερε μεγάλη διαφορά στον τύπο και στο χρώμα της επικάλυψης. Οι παραπάνω επικαλύψεις θα μελετηθούν πιο αναλυτικά με χαρακτηρισμό μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων σε επόμενη ενότητα.

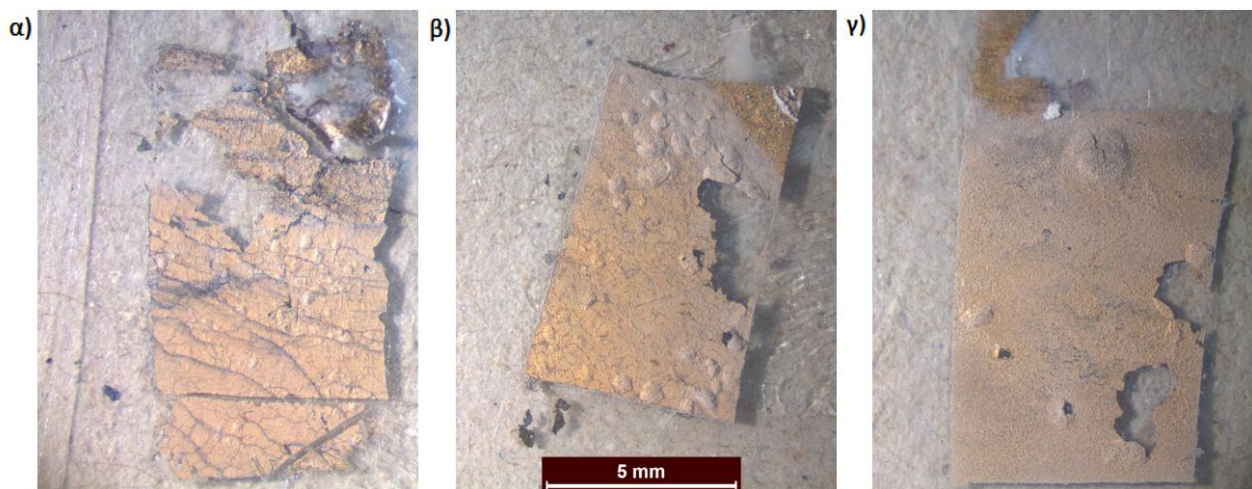
13.2.2 Εναποθέσεις από διάλυμα μωριστικού οξέος/χλωριούχου λανθανίου.

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν στην ενότητα 6.3 σχετικά με τις βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης μωριστικών αλάτων του λανθανίου, ακολούθησε εναπόθεση των επικαλύψεων αυτών για δυναμικό 30 V και χρόνο εναπόθεσης 21 λεπτά.

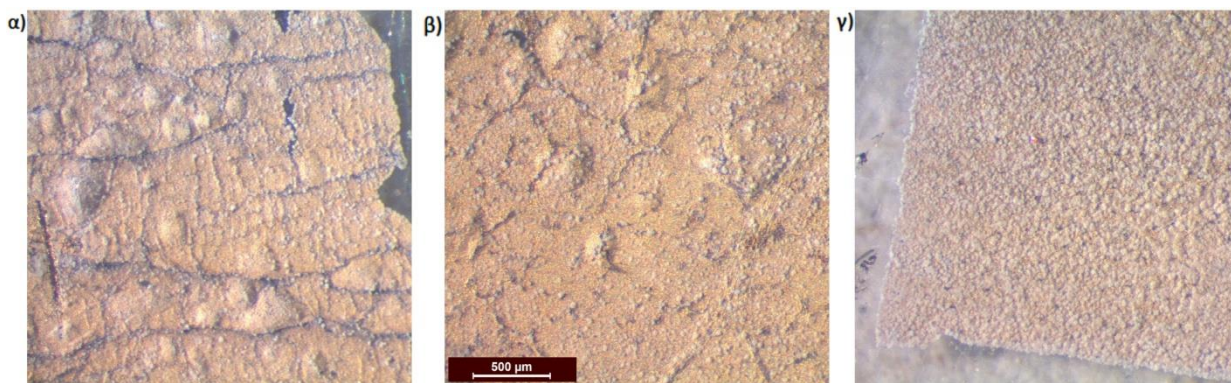
Όπως και στις εναποθέσεις των μωριστικών αλάτων του μαγγανίου, οι εναποθέσεις λανθανίου παρουσίασαν επίσης δυσκολία στην διεξαγωγή και την δημιουργία τους με χρήση των βέλτιστων αυτών συνθηκών. Και στα τρία βιομιμητικά υποστρώματα παρατηρήθηκε καταστροφή της επιφάνειάς του λεπτού φιλμ χρυσού, λόγω της έντονης έκλυσης φυσαλίδων υδρογόνου.

Για τους παραπάνω λόγους, έγινε επιβολή πιο ήπιων συνθηκών εναπόθεσης, ώστε να αποφευχθεί η καταστροφή του βιομιμητικού υποστρώματος χρυσού. Με τον τρόπο αυτό παράχθηκαν επικαλύψεις χωρίς αποσάθρωση του υποστρώματος (Σχήμα 13.87). Τα κενά πάνω στα δοκίμια του Σχήματος 13.87 οφείλονται σε κομμάτια που αφαιρέθηκαν, ώστε να

μελετηθούν με μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων. Τέλος, μεγεθύνσεις των επικαλύψεων αυτών παρουσιάζονται στο Σχήμα 13.88.



Σχήμα 13.87: Εναποθέσεις μυριστικού άλατος του λανθανίου πάνω σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού: (α) υπόστρωμα από εχεβέρια; (β) υπόστρωμα από κέρκι; (γ) υπόστρωμα από αλόη.



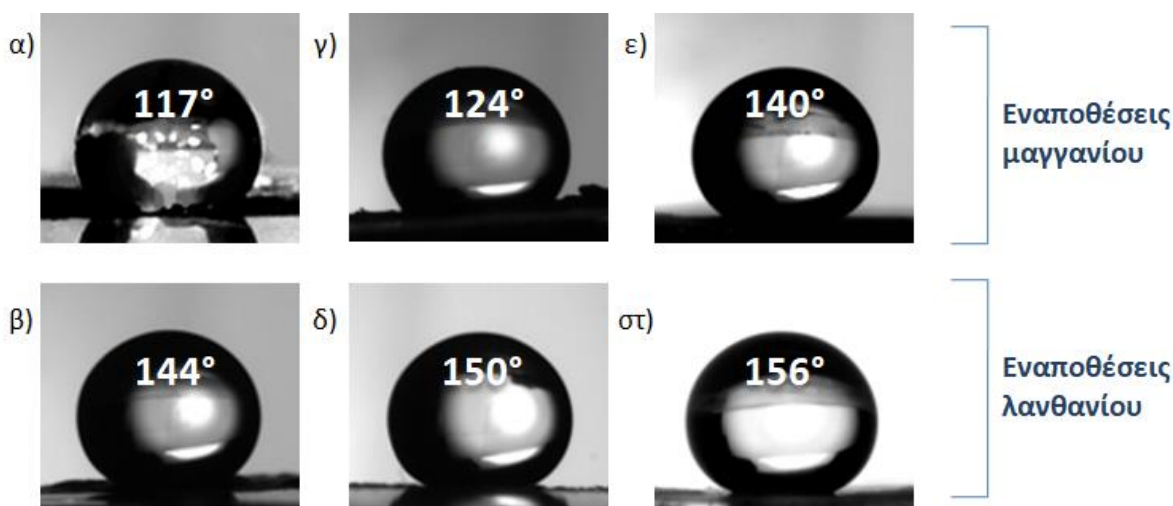
Σχήμα 13.88: Μεγεθύνσεις εναποθέσεων μυριστικού άλατος του λανθανίου σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού: (α) εναπόθεση σε υπόστρωμα από εχεβέρια; (β) εναπόθεση σε υπόστρωμα από κέρκι; (γ) εναπόθεση σε υπόστρωμα από αλόη. Η κλίμακα είναι η ίδια και για τις τρεις φωτογραφίες

Όπως παρατηρείται στα Σχήματα 13.87 και 13.88, η εναπόθεση μυριστικών αλάτων του λανθανίου ήταν επιτυχής και για τα τρία βιομιμητικά υποστρώματα. Επιπλέον, στην περίπτωση του υποστρώματος από αλόη (Σχήμα 13.88, (γ)), η εναπόθεση έχει καλύψει πληρέστερα την επιφάνεια. Αντιθέτως για τα υποστρώματα από εχεβέρια και κέρκι, οι εναποθέσεις είναι πιο «διαφανείς», με το βιομιμητικό υπόστρωμα του χρυσού να είναι ορατό κάτω από το λεπτό υμένιο της εναπόθεσης. Εξίσου ενδιαφέρον είναι ότι στην περίπτωση των υποστρωμάτων από εχεβέρια και κέρκι (Σχ. 13.88 (α), (β)), οι κρύσταλλοι της επικάλυψης

συγκεντρώνονται σε σημεία όπου είναι υπαρκτές νευρώσεις που αποτυπώθηκαν από την αρχική επιφάνεια του φυτού. Σε αντίθεση με την εχεβέρια και την κέρκι, η εναπόθεση σε υπόστρωμα από αλόη παρουσιάζει μία πιο ομοιόμορφη επικάλυψη για όλο το εύρος του δοκιμίου. Τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα ότι μία βιομιμητική επιφάνεια με παρουσία μικροσκοπικών δομών και απουσία μακροσκοπικών, όπως στην περίπτωση της αλόης, αποτελεί καλύτερο υπόστρωμα προς δημιουργία εναποθέσεων.

13.2.3 Αποτελέσματα μετρήσεων γωνίας επαφής για τις εναποθέσεις στα βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού.

Οι εναποθέσεις των δύο προηγούμενων ενοτήτων μελετήθηκαν ως προς την γωνία επαφής τους, όπως περιγράφηκε στην ενότητα 9.1. Οι μετρήσεις γωνίας επαφής παρουσιάζονται συνοπτικά στο Σχήμα 13.89.



Σχήμα 13.89: Γωνίες επαφής εναποθέσεων μυριστικών διαλυμάτων σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού: (α, β) βιομιμητικά υποστρώματα από εχεβέρια; (γ, δ) βιομιμητικά υποστρώματα από κέρκι; (ε, στ) βιομιμητικά υποστρώματα από αλόη.

Από τις γωνίες επαφής που παρουσιάζονται στο Σχήμα 13.89, παρατηρείται ότι και για τις δύο εναποθέσεις, οι γωνίες επαφής είναι βελτιωμένες σε σύγκριση με αυτές που παρατηρήθηκαν στα αρχικά, μη επεξεργασμένα υποστρώματα χαλκού της ενότητας 11.1. Επιπλέον, η βελτίωση της υδρόφοβης συμπεριφοράς των εναποθέσεων μυριστικών αλάτων του λανθανίου είναι πιο αισθητή, καθώς οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την δημιουργία τους βρίσκονταν πιο κοντά στις βέλτιστες συνθήκες. Μάλιστα για τα βιομιμητικά υποστρώματα από κέρκι και αλόη, οι εναποθέσεις λανθανίου ήταν 150° και 156° αντίστοιχα,

με συνέπεια η συμπεριφορά των επικαλύψεων να έχει μεταβεί επιτυχώς σε υπερ-υδρόφοβη συμπεριφορά.

Ως αποτέλεσμα, ο στόχος της παρούσας εργασίας για βελτίωση των εναποθέσεων από υδρόφοβες σε υπερ-υδρόφοβες, χάρις στην χρήση βιομιμητικών υποστρωμάτων, επετεύχθη.

Σε αυτό το σημείο αξίζει επιπλέον να αναφερθεί ότι όλες οι εναποθέσεις παρουσίαζαν αισθητά μειωμένη συνάφεια με το νερό. Συγκεκριμένα, η γωνία κύλισης των εναποθέσεων μαγγανίου ήταν περίπου 5° , ενώ η γωνία κύλισης των εναποθέσεων λανθανίου ήταν μικρότερη των 5° , με την εναπόθεση πάνω στο υπόστρωμα από αλόη να κυμαίνεται γύρω στις 2-3°. Τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η συνάφεια μεταξύ των υλικών εναπόθεσης και του νερού μπορεί να μειωθεί αισθητά μέσω χρήσης βιομιμητικών υποστρωμάτων με κατάλληλη επιφανειακή δόμηση

Επιπλέον, ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι και οι δύο εναποθέσεις παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά ανάλογα με το υπόστρωμα εναπόθεσης. Πιο συγκεκριμένα:

Αρχικά, και οι δύο εναποθέσεις έδειξαν βελτίωση όταν το υπόστρωμα ήταν βιομιμητικό. Δεύτερον, και για τα δύο εναποτεθειμένα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, το βιομιμητικό υπόστρωμα από εχεβέρια είχε την μικρότερη γωνία επαφής σε σχέση με τα άλλα δύο φυτά που μελετήθηκαν. Τέλος, τα βιομιμητικά υποστρώματα από αλόη παρουσίασαν την μεγαλύτερη γωνία επαφής και για τα δύο υλικά εναπόθεσης.

Πίνακας 10: Γωνίες επαφής των αρχικών βιολογικών δειγμάτων (φυτά), και γωνίες επαφής των εναποθέσεων μυριστικών αλάτων, πάνω στα τρία αντίστοιχα βιομιμητικά υποστρώματα.

Εναπόθεση/ Βιολογικό δείγμα	Εχεβέρια	Κέρκις	Αλόη
Καμία (αρχικό βιολογικό δείγμα)	133°	140°	143°
Εναποθέσεις μαγγανίου	117°	124°	140°
Εναποθέσεις λανθανίου	144°	150°	156°

Παρατηρώντας τις γωνίες επαφής που έχουν τα φυτά εκ φύσεως (Πίνακας 10), προκύπτει το συμπέρασμα ότι όσο πιο υδρόφοβη είναι η επιφάνεια του αρχικού βιολογικού δείγματος, τόσο πιο υδρόφοβη, ή ακόμα και υπερ-υδρόφοβη, θα είναι η συμπεριφορά μίας εναπόθεσης που γίνεται στην επιφάνεια ενός βιομιμητικού υποστρώματος που αντιγράφει το φυτό αυτό. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, τα φύλλα της αλόης έχουν εκ φύσεως την μεγαλύτερη γωνία επαφής (143°) σε σύγκριση με τα άλλα δύο φυτά που μελετώνται. Το γεγονός αυτό εξηγεί τον

λόγο για τον οποίο οι εναποθέσεις σε βιομημητικά υποστρώματα από αλόη παρουσιάζουν την μεγαλύτερη γωνία επαφής. Επιπλέον, παρατηρείται ότι οι εναποθέσεις μαγγανίου ήταν μεν βελτιωμένες, αλλά δεν κατάφεραν να ξεπεράσουν τις τιμές γωνίας επαφής των αρχικών φυτών. Το παραπάνω οφείλεται στο γεγονός ότι οι εναποθέσεις μαγγανίου δεν δημιουργήθηκαν υπό τις βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης, αλλά χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές τιμές χρόνου και δυναμικού, με σκοπό να αποφευχθεί η καταστροφή του λεπτού υποστρώματος χρυσού. Αντιθέτως, παρατηρείται ότι όλες οι εναποθέσεις λανθανίου, ανεξαρτήτως του τύπου του βιομημητικού υποστρώματος, εμφάνισαν αρκετά μεγάλη βελτίωση της γωνίας επαφής τους, ξεπερνώντας μάλιστα την γωνία επαφής των αρχικών βιολογικών δειγμάτων.

Τα αποτελέσματα των γωνιών επαφής πάνω στα βιομημητικά υποστρώματα παρουσιάζονται αναλυτικά μαζί με τις αντίστοιχες συνθήκες εναπόθεσης τους στον Πίνακα 11.

Πίνακας 11: Συνοπτικά στοιχεία συνθηκών εναπόθεσης πάνω σε βιομημητικά υποστρώματα χρυσού, και οι αντίστοιχες τιμές γωνιών επαφής που προέκυψαν.

Μυριστικό διάλυμα εναπόθεσης	Αρχικό βιολογικό δείγμα	Συνολικός χρόνος εναπόθεσης	Μέγιστο δυναμικό εναπόθεσης	Πυκνότητα ρεύματος (αρχική)	Πυκνότητα ρεύματος (τελική)	Γωνία επαφής
Μαγγάνιο	Αλόη	2 min	30 V	7 mA/cm ²	2 mA/cm ²	140°
Μαγγάνιο	Κέρκις	85 min	20 V	1.5 mA/cm ²	0.1 mA/cm ²	124°
Μαγγάνιο	Εχεβέρια	85 min	20 V	2 mA/cm ²	0.3 mA/cm ²	117°
Λανθάνιο	Αλόη	25 min	30 V	1 mA/cm ²	0.1 mA/cm ²	156°
Λανθάνιο	Κέρκις	25 min	30 V	1.4 mA/cm ²	0.15 mA/cm ²	150°
Λανθάνιο	Εχεβέρια	25 min	30 V	1.4 mA/cm ²	0.2 mA/cm ²	144°

13.2.4 Υπολογισμός συντελεστή f_1 : Ποσοστό επαφής στερεού-υγρού.

Ο συντελεστής τραχύτητας f_1 της εξίσωσης Cassie-Baxter, όπως αυτή περιγράφηκε στην ενότητα 1.2.3, εκφράζει το ποσοστό της επιφάνειας του στερεού υλικού, το οποίο βρίσκεται σε άμεση επαφή με την μάζα του υγρού, όταν μία σταγόνα νερού αγγίζει μία υδρόφοβη επιφάνεια. Το ποσοστό αυτό είναι χρήσιμο σε μελέτες διάβρωσης, καθώς δείχνει πόσο μεγάλο ή μικρό μέρος της επιφάνειας έρχεται σε επαφή με ένα διάλυμα που προκαλεί διάβρωση του υποστρώματος. Πιο συγκεκριμένα, μέρος της υδροφοβικότητας ή/και της υπερυδροφοβικότητας ενός δοκιμίου οφείλεται στον εγκλωβισμό του αέρα ανάμεσα στα κενά των

δομών, οδηγώντας έτσι σε μεγαλύτερες γωνίες επαφής, όπως παρουσιάζεται και με την εξίσωση Cassie-Baxter (54):

$$\cos \theta_r = f_1 \cos \theta_0 - f_2 \quad (13)$$

όπου θ_r είναι η γωνία επαφής πάνω στην τραχεία επιφάνεια των εναποθέσεων, και θ_0 είναι η γωνία επαφής του λείου στρώματος, χωρίς εναποθέσεις επάνω του. Στην παρούσα εργασία, ο χρυσός που χρησιμοποιείται είναι ένα υπερ-υδρόφιλο υλικό, με γωνία επαφής 25° , και οι εναποθέσεις στα βιομιμητικά υποστρώματα αλόης, κέρκις, και εχεβέριαν είναι 156° , 150° , 144° και 140° , 124° , 117° για τις επικαλύψεις λανθάνιου και μαγγάνιου αντίστοιχα. Καθώς οι συντελεστές f_1 και f_2 είναι το κλάσμα της διεπιφάνειας στερεού/υγρού, και το κλάσμα της διεπιφάνειας αερίου/υγρού αντίστοιχα, ισχύει ότι $f_1 + f_2 = 1$. Βάσει των παραπάνω, υπολογίζεται ο συντελεστής f_1 για κάθε εναπόθεση και βιομιμητικό υπόστρωμα αντίστοιχα. Εκφρασμένος σε ποσοστό, ο συντελεστής f_1 δηλώνει το ποσοστό επαφής μεταξύ υδρόφοβης εναπόθεσης και νερού, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό δηλώνει το ποσοστό επαφής του νερού με τον αέρα που βρίσκεται εγκλωβισμένος μεταξύ των ιεραρχικών μικρο/νανο δομών.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 12:

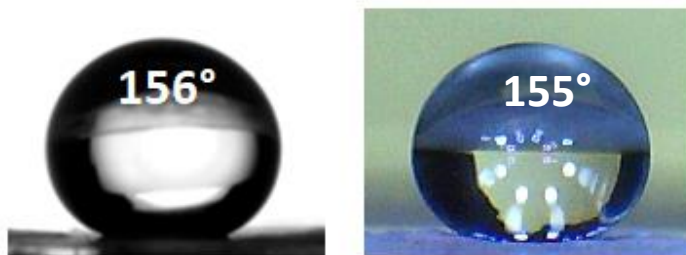
Πίνακας 12: Συνοπτικά στοιχεία υδροφοβικότητας βιομιμητικών εναποθέσεων και συντελεστή f_1 .

Υπόστρωμα	Αρχικό βιολογικό δείγμα	Μυριστικό διάλυμα εναπόθεσης	Γωνία επαφής	Συντελεστής f_1	Ποσοστό επαφής νερού/στερεού
Λείος χρυσός	-	-	25°	-	-
Βιομιμητικός χρυσός	Αλόη	Μαγγάνιο	156°	0.045352	4.54%
Βιομιμητικός χρυσός	Κέρκις	Μαγγάνιο	150°	0.07028	7.02%
Βιομιμητικός χρυσός	Εχεβέριαν	Μαγγάνιο	144°	0.100185	10.02%
Βιομιμητικός χρυσός	Αλόη	Λανθάνιο	140°	0.122727	12.27%
Βιομιμητικός χρυσός	Κέρκις	Λανθάνιο	124°	0.231236	23.12%
Βιομιμητικός χρυσός	Εχεβέριαν	Λανθάνιο	117°	0.286423	28.64%

Από τα παραπάνω προκύπτει συνεπώς ότι στην εναπόθεση μυριστικών αλάτων του λανθανίου σε βιομιμητικό υπόστρωμα χρυσού από αλόη για παράδειγμα, μόνο το 4.54% της επιφάνειας βρίσκεται σε επαφή με το νερό όταν η επιφάνεια διαβρέχεται, ενώ το υπόλοιπο 95.46% χαρακτηρίζει την επαφή του νερού με τον εγκλωβισμένο αέρα. Αντίστοιχα συμπεράσματα ισχύουν και για τις τιμές του συντελεστή f_1 των υπόλοιπων εναποθέσεων. Επιπλέον όπως φαίνεται από τον Πίνακα 12, όσο λιγότερο υδρόφοβη είναι μία επικάλυψη, τόσο περισσότερο αυξάνει ο συντελεστής f_1 , με αποτέλεσμα μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας να έρχεται σε επαφή με το διάλυμα διαβροχής.

13.2.5 Αποτελέσματα σταθερότητας εναποθέσεων.

Η γωνία επαφής των εναποθέσεων πάνω σε βιομιμητικά υποστρώματα μελετήθηκε έπειτα από παρέλευση χρονικού διαστήματος 6 μηνών. Στο Σχήμα 13.90 παρουσιάζονται φωτογραφίες των σταγόνων στην αρχή και το τέλος της μελέτης, για το δείγμα εναπόθεσης μυριστικών αλάτων του λανθανίου πάνω σε βιομιμητικό υπόστρωμα από αλόη.

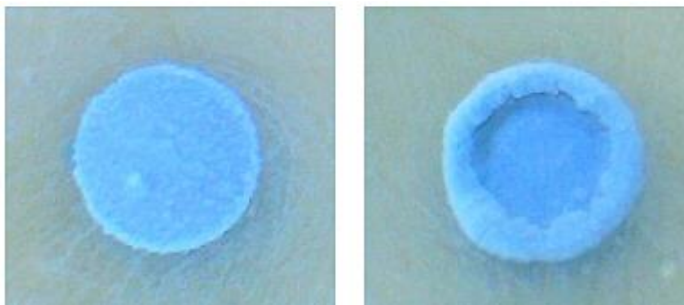


Σχήμα 13.90: Μεταβολή γωνίας επαφής εναπόθεσης λανθανίου σε βιομιμητικό υπόστρωμα από αλόη, έπειτα από παρέλευση χρόνου. Αρχική γωνία επαφής (αριστερά). Γωνία επαφής έπειτα από ατμοσφαιρική έκθεση 6 μηνών (δεξιά).

Η διαφορά στην μέτρηση μεταξύ της αρχικής γωνίας επαφής (Σχήμα 13.90, αριστερά) και της τελικής (Σχήμα 13.90, δεξιά) ήταν πολύ μικρή για τις εναποθέσεις λανθανίου. Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και για τις εναποθέσεις μαγγανίου πάνω στα βιομιμητικά υποστρώματα. Συμπεραίνεται συνεπώς ότι τα υδρόφοβα και υπερ-υδρόφοβα υμένια που παρήχθησαν στην παρούσα εργασία είναι ανθεκτικά στην έκθεση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (αέρας και υγρασία), και παρουσιάζουν έναν ικανοποιητικό χρόνο ζωής ως υλικά.

13.2.6 Αποτελέσματα θερμικής επεξεργασίας.

Στην παρούσα ενότητα αναφέρονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων της ενότητας 9.3.4. Στο Σχήμα 13.91, παρουσιάζονται φωτογραφίες της επιφάνειας ενός ηλεκτροδίου χαλκού με εναπόθεση μυριστικών αλάτων του λανθανίου, πριν και μετά την μεταφορά του σε φούρνο.



Σχήμα 13.91: Εναπόθεση μυριστικών αλάτων του λανθανίου πάνω σε εγκιβωτισμένο ηλεκτρόδιο χαλκού, πριν από θερμική έκθεση (αριστερά), και έπειτα από θερμική έκθεση στους 60°C για 40 λεπτά (δεξιά).

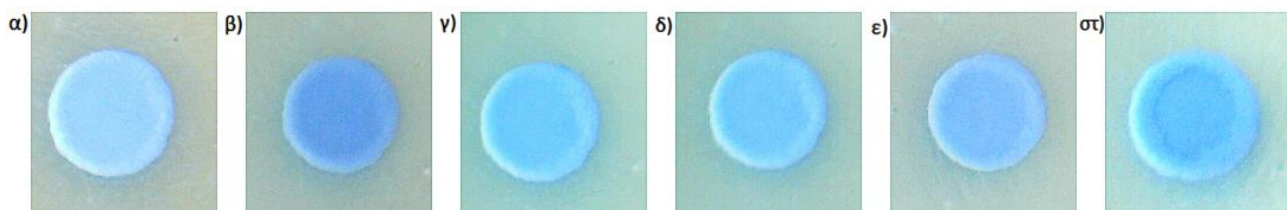
Παρατηρείται ότι έπειτα από την ξήρανση, η εναπόθεση παρουσιάζει έναν κρατήρα στο κέντρο της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Παρόλα αυτά, η επικάλυψη λανθανίου συνεχίζει να απωθεί το νερό (Σχ. 13.92). Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι έπειτα από την ξήρανση, το κομμάτι της εναπόθεσης που είχε υποχωρήσει (εσωτερικό του κρατήρα), είχε προσδεθεί ισχυρά με το υπόστρωμα του χαλκού. Η απομάκρυνσή του υλικού επικάλυψης γινόταν με δυσκολία, δείχνοντας πως η θερμική επεξεργασία επέφερε αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων του.



Σχήμα 13.92: Φωτογραφία επιφάνειας ηλεκτροδίου χαλκού. Διαβροχή της ρητίνης του ηλεκτροδίου, αλλά απουσία διαβροχής στο σημείο όπου έχει γίνει εναπόθεση μυριστικών αλάτων λανθανίου.

Στο Σχήμα 13.93 παρουσιάζεται η επιφάνεια της εναπόθεσης λανθανίου κατά την διάρκεια της ξήρανσης. Παρατηρείται ότι ο κρατήρας σχηματίζεται ήδη από την αρχή της ξήρανσης, αλλά

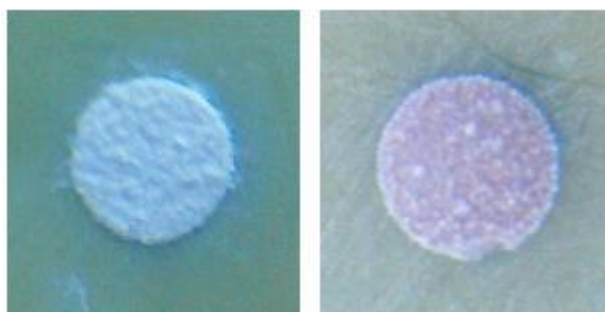
η υποχώρηση και ο διαχωρισμός της επικάλυψης σε δύο επίπεδα (εξωτερικό και εσωτερικό του κρατήρα) συμβαίνει μόνο έπειτα από 30 λεπτά ξήρανσης.



Σχήμα 13.93: Εξέλιξη ποιότητας εναπόθεσης μυριστικών αλάτων του λανθανίου κατά την διάρκεια ξήρανσης στους 60°C: (α) 5 min; (β) 10 min; (γ) 15 min; (δ) 20 min; (ε) 25 min; (στ) 30 min.

13.2.7 Οπτικά αποτελέσματα μελέτης συμπεριφοράς κατά της διάβρωσης.

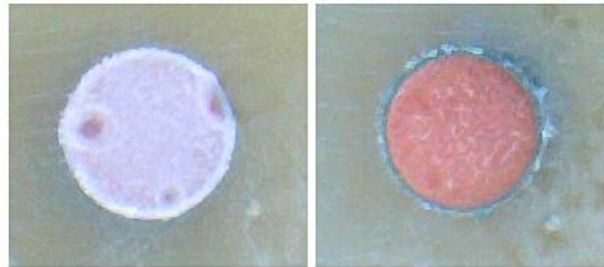
Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης διάβρωσης των δύο υλικών εναπόθεσης, βάσει των πειραμάτων που περιγράφηκαν στην ενότητα 9.4. Αρχικά παρουσιάζονται ορισμένες οπτικές παρατηρήσεις για τις δύο εναποθέσεις.



Σχήμα 13.94: Εναπόθεση μυριστικών αλάτων του λανθανίου πάνω σε ηλεκτρόδιο χαλκού, για βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης (21 λεπτά, 30 V). Επικάλυψη πριν την εμβάπτιση σε διάλυμα διάβρωσης NaCl 3.5% (αριστερά). Επικάλυψη έπειτα από εμβάπτιση για 24 ώρες (δεξιά).

Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 13.94, η εναπόθεση μυριστικού άλατος του λανθανίου εξακολουθεί να παρέχει προστασία στο μεταλλικό υπόστρωμα, ακόμα και μετά από εμβάπτιση του επικαλυμμένου ηλεκτροδίου για 24 ώρες. Η προστασία αυτή οφείλεται στην υδρόφοβη συμπεριφορά της εναπόθεσης, η οποία απωθεί το υδατικό διάλυμα NaCl και αποτρέπει την εισχώρηση του μεταξύ των δομών της, εξαλείφοντας με τον τρόπο αυτό την επαφή του διαλύματος διάβρωσης με το μεταλλικό υπόστρωμα.

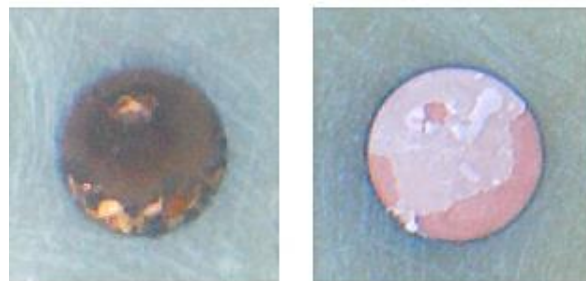
Η παραπάνω παρατήρηση επιβεβαιώνεται με δημιουργία τεχνητών ελαττωμάτων πάνω στην επιφάνεια της επικάλυψης (Σχήμα 13.95).



Σχήμα 13.95: Εναπόθεση μυριστικών αλάτων του λανθανίου πάνω σε ηλεκτρόδιο χαλκού, για βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης (21 λεπτά, 30 V), με δημιουργία τεχνητών ελαττωμάτων. Επικάλυψη πριν την εμβάπτιση (αριστερά). Επικάλυψη έπειτα από εμβάπτιση για 24 ώρες σε NaCl 3.5% (δεξιά).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 13.95, η παρουσία ελαττωμάτων στην επιφάνεια της εναπόθεσης οδηγεί σε πλήρη διάλυση αυτής έπειτα από 24 ώρες. Λόγω της ασυνέχειας της επικάλυψης, η υδροφοβικότητα της είναι μειωμένη και η επιφάνεια του υποστρώματος δεν είναι πλήρως καλυμμένη, οδηγώντας έτσι σε ευκολότερη εισχώρηση του διαλύματος διάβρωσης, και διάλυση της εναπόθεσης μετά από παρέλευση 24 ωρών.

Παρόλα αυτά, κάτι αντίστοιχο δεν παρατηρείται στις εναποθέσεις μαγγανίου. Πιο συγκεκριμένα, για τις βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης, οι επικαλύψεις μυριστικού άλατος του μαγγανίου παρουσιάζουν υδροφοβικότητα, χωρίς να καλύπτουν πλήρως το υπόστρωμα του χαλκού (Σχήμα 13.96).



Σχήμα 13.96: Εναπόθεση μυριστικών αλάτων του μαγγανίου πάνω σε ηλεκτρόδιο χαλκού, για βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης (5 λεπτά, 15 V). Επικάλυψη πριν την εμβάπτιση σε διάλυμα διάβρωσης NaCl 3.5% (αριστερά). Επικάλυψη έπειτα από εμβάπτιση για 24 ώρες (δεξιά).

Στην περίπτωση αυτή, καθώς σημεία της επιφάνειας είναι εκτεθειμένα, θα ήταν συνεπώς αναμενόμενο να συμβεί πλήρης διάλυση της επικάλυψης, όπως στην περίπτωση της επικάλυψης μυριστικού άλατος του λανθανίου με ασυνέχειες στην επιφάνειά του (Σχήμα

13.95). Αντιθέτως όμως, έπειτα από εμβάπτιση του επικαλυμμένου ηλεκτροδίου στο διάλυμα διάβρωσης για 24 ώρες, η επικάλυψη μαγγανίου, αν και αλλοιωμένη, συνεχίζει να υφίσταται (Σχήμα 13.96, δεξιά). Η μη διάλυση της επικάλυψης του μαγγανίου ενδεχομένως να οφείλεται σε ισχυρότερη πρόσδεση της εναπόθεσης πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος, με αποτέλεσμα η διάλυσή της να συμβαίνει με πιο αργό ρυθμό.



Σχήμα 13.97: Φωτογραφία επιφάνειας ηλεκτροδίου χαλκού. Διαβροχή της ρητίνης του ηλεκτροδίου, αλλά απουσία διαβροχής στο σημείο όπου έχει γίνει εναπόθεση μυριστικών αλάτων του μαγγανίου.

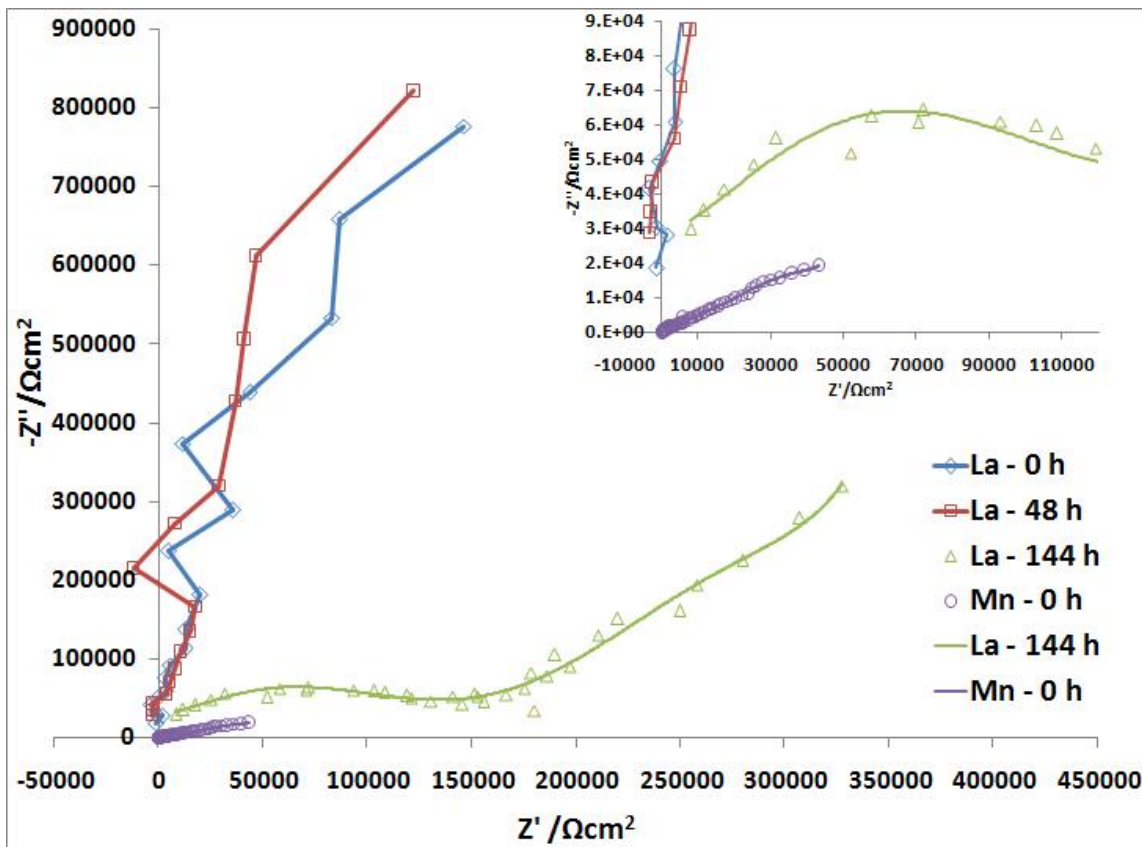
Τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι επικαλύψεις μυριστικού άλατος του μαγγανίου έχουν μεγαλύτερο χρόνο ζωής ως υλικά σε περιβάλλον διαλύματος NaCl 3.5%, ακόμα και με παρουσία ασυνέχειας στην επικάλυψη. Αντιθέτως, οι εναποθέσεις λανθανίου είναι ανθεκτικές μόνο όταν η επιφάνεια δεν παρουσιάζει ατέλειες που να επιτρέπουν την εισχώρηση του διαλύματος διάβρωσης. Σε περίπτωση ασυνέχειας, η επικάλυψη διαλύεται στο υδατικό περιβάλλον έπειτα από 24 ώρες. Σε περίπτωση όμως ομοιογενούς επικάλυψης, τότε οι εναποθέσεις λανθανίου παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά και προστασία του υποστρώματος, λόγω της καλύτερης υδρόφοβης συμπεριφοράς τους.

13.2.8 Αποτελέσματα μελέτης συμπεριφοράς κατά της διάβρωσης: Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης κατά την πόλωση ηλεκτροδίων χαλκού επικαλυμμένων με εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου και μαγγανίου αντίστοιχα. Ο συνολικός χρόνος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% ήταν 6 ημέρες. Το πλάτης της ημιτονοειδούς διαταραχής ήταν ίσο με 10mV και το εύρος των συχνοτήτων σάρωσης 10^5 Hz έως 10^{-2} Hz, με φορά από τις υψηλές συχνότητες προς

τις χαμηλές. Μαζί με τα διαγράμματα Nyquist παρουσιάζονται και τα αντίστοιχα διαγράμματα Bode , για πιο ολοκληρωμένο σχολιασμό.

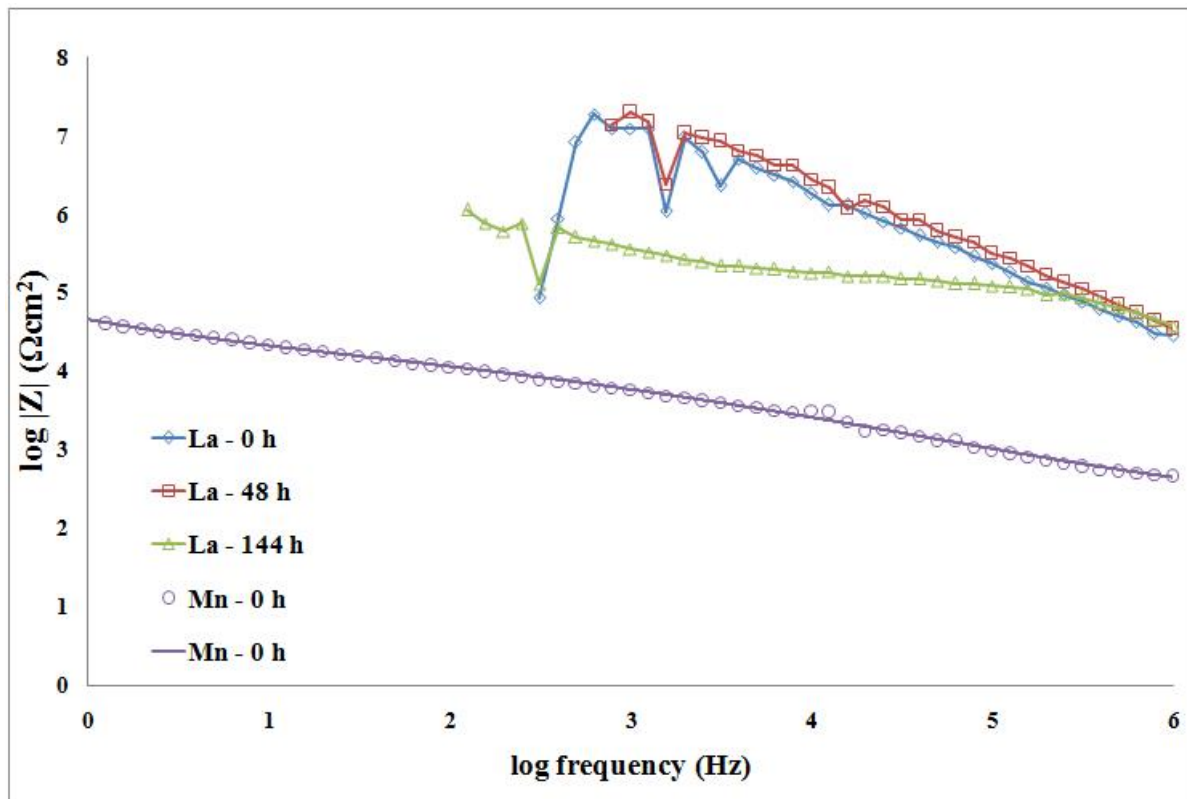
Όπως απεικονίζεται στο Διάγραμμα 3, αμέσως μετά την εμφάνιση του ηλεκτροδίου με επικάλυψη μυριστικού λανθανίου (La 0 h), το μέτρο σύνθετης αντίστασης παρουσιάζει σχετικά υψηλή τιμή. Αυτό επιβεβαιώνει τις προστατευτικές ιδιότητες της συγκεκριμένης υπερυδροφобης επικάλυψης, που οδηγούν σε αποτελεσματικότερη αντοχή του υποστρώματος χαλκού κατά της διάβρωσης, σε σύγκριση με την περίπτωση όπου το ηλεκτρόδιο έχει επικαλυφθεί με μυριστικά άλατα του μαγγανίου. Τα παραπάνω επιβεβαιώνουν ότι μία πιο υδροφобη εναπόθεση έχει καλύτερη αντοχή στη διάβρωση μακροπρόθεσμα, σε σύγκριση με μια λιγότερο υδροφобη.



Διάγραμμα 3: Απεικόνιση Nyquist ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο Cu με εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου και του μαγγανίου, για εμφάνιση 0-144 ωρών σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5%. Στο ένθετο διάγραμμα παρουσιάζεται μία μεγέθυνση για τις μεγάλες συχνότητες.

Επιπλέον, ο βρόχος Nyquist της εμφάνισμένης επίστρωσης μυριστικού λανθανίου των 144 ωρών (La 144 h) είναι σημαντικά μεγαλύτερος από τον βρόχο του μυριστικού μαγγανίου στην αρχή της εμφάνισης (Mn 0 h).

Τα παραπάνω υποδεικνύουν ότι ο αέρας που παγιδεύεται μεταξύ των μικρο/νανο δομών, δρα ως διηλεκτρικό ενός παράλληλου πυκνωτή και για τις δύο εναποθέσεις, εξασθενίζοντας τη μεταφορά ηλεκτρονίων και επομένως αυξάνοντας την αναστολή της διάβρωσης. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από την απεικόνιση Bode (Διάγραμμα 4). Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας συνολικά επιβεβαιώνουν μια αποτελεσματική αντιδιαβρωτική συμπεριφορά για τις εναποτιθέμενες επικαλύψεις, ειδικά για το μυριστικό λανθάνιο. Αυτή η συμπεριφορά βασίζεται στην επίδραση της χαμηλής επιφανειακής ενέργειας των υλικών και των θυλάκων αέρα που βρίσκεται παγιδευμένος μεταξύ των μικρο/νανο δομών τους. Οι δύο αυτοί παράγοντες λειτουργούν με συνεργατικό τρόπο, αυξάνοντας την υδρόφοβη συμπεριφορά των επικαλύψεων, οδηγώντας έτσι σε προσβολή του υποστρώματος με αργότερους ρυθμούς.



Διάγραμμα 4: Απεικόνιση Bode ηλεκτροχημικής εμπέδησης εναποθέσεων μυριστικών αλάτων του λανθανίου και του μαγγανίου, πάνω σε ηλεκτρόδιο χαλκού, για εμβάπτιση 0-144 ωρών σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5%.

Σημειώνεται ότι σε ενδιάμεσες συχνότητες, η εμπέδηση εμφανίζει χωρητικά χαρακτηριστικά, που αντιστοιχούν στην χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας, C_{dl} . Οι αντίστοιχες χωρητικότητες των δειγμάτων είναι $8.32 \cdot 10^{-11}$ F (La - 0 h), $5.62 \cdot 10^{-11}$ F (La - 48 h), $1.04 \cdot 10^{-9}$ F (La - 144 h) και $2.06 \cdot 10^{-5}$ F (Mn - 0 h).

Κεφάλαιο 14 : Αποτελέσματα χαρακτηρισμού με μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) και EDX

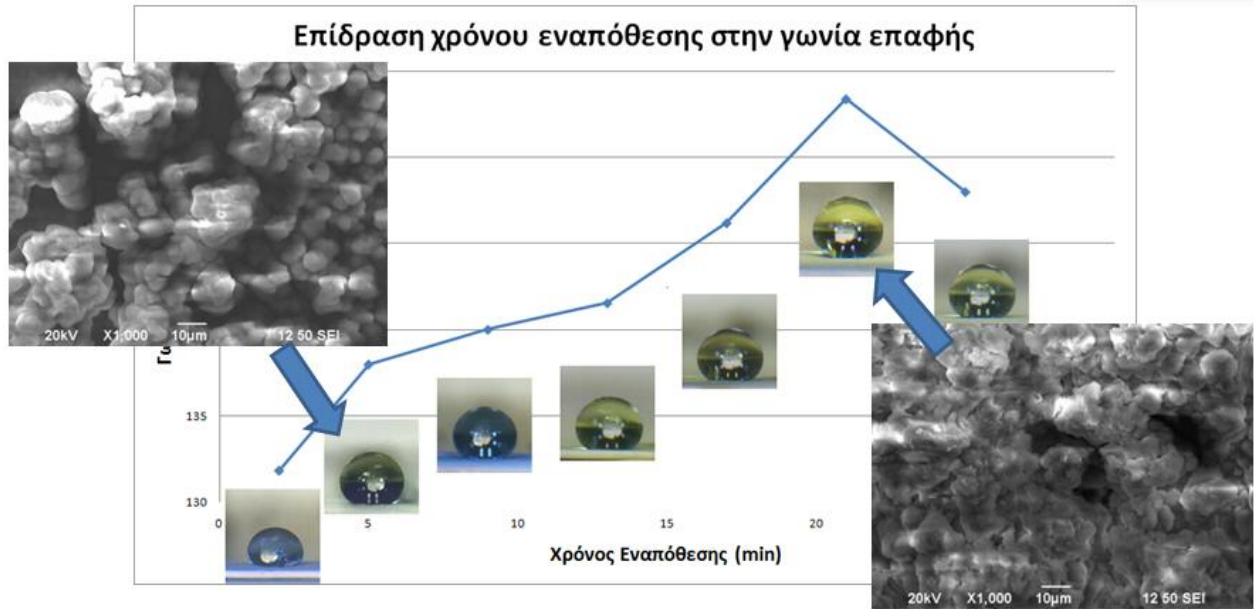
Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται εικόνες χαρακτηρισμού των δειγμάτων με μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) και ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ (EDX). Στόχος είναι η επιβεβαίωση ύπαρξης ιεραρχικών μικρο/νανο δομών, οι οποίες είναι σημαντικές για την υδρόφοβη συμπεριφορά των επικαλύψεων. Επιπλέον, γίνεται σύγκριση με τις δομές που έχουν καταγραφεί στην βιβλιογραφία. Οι εναποθέσεις μελετώνται επιπλέον και με EDX, προς διαπίστωση της σύστασης των εναποτιθέμενων υλικών, καθώς και για τον έλεγχο πλήρους ή μη πλήρους κάλυψης της επιφάνειας των υποστρωμάτων. Τέλος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που αφορούν τον έλεγχο και τη ρύθμιση διαφόρων ιδιοτήτων (συνάφεια, γωνία επαφής, ποσοστό κάλυψης) των εναποθέσεων μυριστικού άλατος του μαγγανίου.

14.1 Εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου

14.1.1 Εναποθέσεις σε υποστρώματα χαλκού.

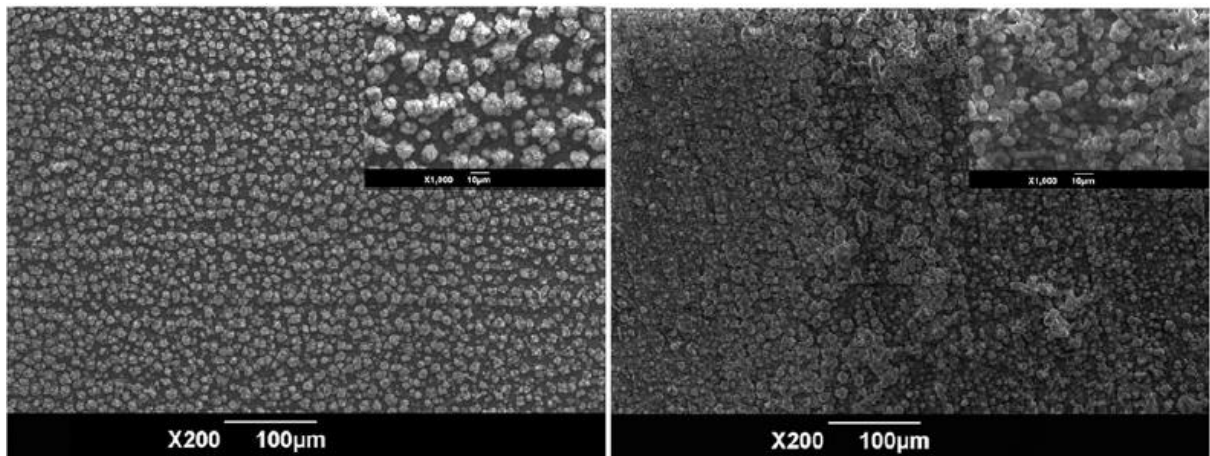
Στο Διάγραμμα 5 που ακολουθεί στην επόμενη σελίδα, παρουσιάζονται ξανά τα αποτελέσματα επίδρασης χρόνου εναπόθεσης για τις επικαλύψεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου, μαζί με ένθετες εικόνες SEM δύο επιλεγμένων δειγμάτων.

Παρόλη την διαφορά στις συνθήκες εναπόθεσης (5 και 21 λεπτά, στα 20 V και 30 V αντίστοιχα), και τα δύο δείγματα παρουσιάζουν παρόμοιες δομές, με την διαφορά ότι για μεγαλύτερο χρόνο εναπόθεσης και επιβαλλόμενο δυναμικό, η εναπόθεση καλύπτει την επιφάνεια πληρέστερα (Διάγραμμα 5, ένθετη εικόνα στα 21 λεπτά). Σημειώνεται επίσης ότι και τα δύο δείγματα παρουσίασαν χαμηλή συνάφεια και γωνία κύλισης, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι ο χρόνος εναπόθεσης και το επιβαλλόμενο δυναμικό δεν επηρεάζει την συνάφεια των επικαλύψεων μυριστικών αλάτων του λανθανίου.



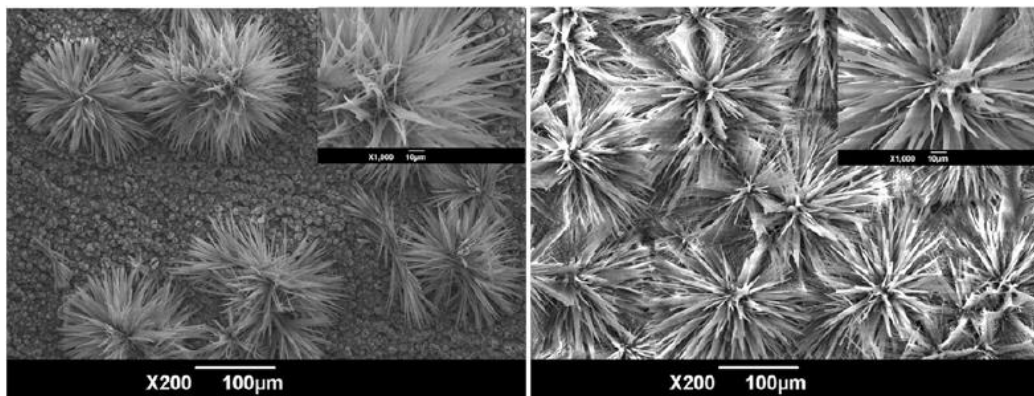
Διάγραμμα 5: Διάγραμμα επίδρασης χρόνου και δυναμικού εναπόθεσης σε εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου, με ένθετες εικόνες SEM για δείγματα 5 λεπτών (20 V) και 21 λεπτών (30 V), πάνω σε υποστρώματα χαλκού.

Σε σύγκριση με την βιβλιογραφία, παρατηρείται ότι οι δομές που δημιουργήθηκαν για χρόνο εναπόθεσης 5 λεπτών είναι, παρόμοιες με τις δομές που αναφέρονται σε αυτήν (21) (Σχήμα 14.98).



Σχήμα 14.98: Εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου πάνω σε υπόστρωμα χαλκού, για επιβαλλόμενο δυναμικό 30 V: Χρόνος εναπόθεσης 1 λεπτού (αριστερά). Χρόνος εναπόθεσης 3 λεπτών (δεξιά). Εικόνες προέρχονται από την βιβλιογραφία (21).

Αντιθέτως, συγκρίνοντας το δείγμα με χρόνο εναπόθεσης 21 λεπτά με ένα αντίστοιχο δείγμα της βιβλιογραφίας (Σχήμα 14.99, δεξιά), παρατηρείται ότι στην παρούσα περίπτωση δεν εμφανίζονται οι δομές που μοιάζουν με λουλούδια, παρόλο που οι τιμές χρόνου και δυναμικού εναπόθεσης είναι παρόμοιες (τάση 30 V και στις δύο περιπτώσεις, χρόνος εναπόθεσης 21 λεπτά στην παρούσα εργασία και 20 λεπτά στην βιβλιογραφία).



Σχήμα 14.99: Εναποθέσεις μωριστικών αλάτων του λανθανίου πάνω σε υπόστρωμα χαλκού για επιβαλλόμενο δυναμικό 30 V: Χρόνος εναπόθεσης 15 λεπτών (αριστερά). Χρόνος εναπόθεσης 20 λεπτών (δεξιά). Εικόνες προέρχονται από την βιβλιογραφία (21).

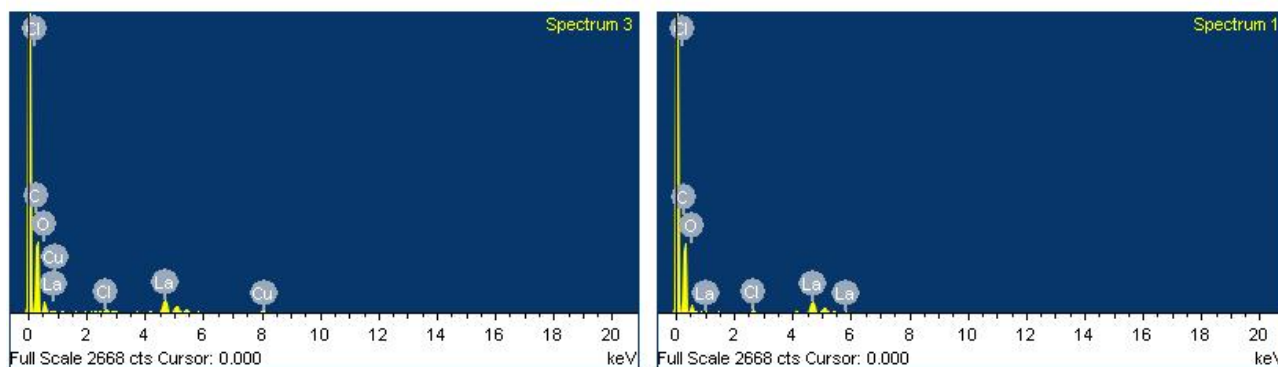
Οι συγκεκριμένες δομές του Σχήματος 14.99 αρχίζουν να αναπτύσσονται όταν η πυκνότητα ρεύματος πέσει σε τιμές πολύ κοντά στο μηδέν. Στην περίπτωση αυτή, η ανάπτυξη ελέγχεται από την διάχυση και την μεταφορά μάζας του υλικού, οδηγώντας στην δημιουργία δομών, οι οποίες αναπτύσσονται με την μορφή πολλαπλών βελόνων, σχηματίζοντας έπειτα μία δομή που μοιάζει με λουλούδι. Η απουσία των συγκεκριμένων δομών στο δοκίμιο της παρούσας εργασίας (Διάγραμμα 5, ένθετη εικόνα SEM δείγματος 21 λεπτών) οφείλεται στο γεγονός ότι η πυκνότητα ρεύματος στην προκειμένη περίπτωση ελεγχόταν με την σταδιακή επιβολή του δυναμικού, με τρόπο έτσι ώστε να παραμένει σε ένα σταθερό εύρος και να μην προσεγγίζει το μηδέν.

Τα παραπάνω εξηγούν και τον λόγο για τον οποίο οι συγκεκριμένες εναποθέσεις πάνω σε υποστρώματα χαλκού της βιβλιογραφίας παρουσιάζουν μεγαλύτερες γωνίες επαφής από τις αντίστοιχες εναποθέσεις της παρούσας εργασίας. Προκύπτει συνεπώς το συμπέρασμα, ότι η παρουσία των δομών λουλουδιών βελτιώνει περαιτέρω την υδροφοβικότητα. Ως εκ τούτου, προτείνεται για μελλοντική μελέτη η τροποποίηση των συνθηκών εναπόθεσης (πυκνότητα ρεύματος) προς παραγωγή παρόμοιων δομών, με σκοπό την αύξηση των γωνιών επαφής.

Με χρήση ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDX) μελετήθηκε επιπλέον η επιφανειακή σύσταση των δειγμάτων 5 και 21 λεπτών.

Element	Weight%	Atomic%
CK	59.99	80.23
OK	16.16	16.22
ClK	0.91	0.41
CuK	3.56	0.90
LaL	19.38	2.24
Totals	100.00	

Element	Weight%	Atomic%
CK	63.34	82.77
OK	14.69	14.41
ClK	1.00	0.44
LaL	20.97	2.37
Totals	100.00	



Διάγραμμα 6: Διαγράμματα EDX για δείγματα εναπόθεσης μυριστικών αλάτων του λανθανίου πάνω σε υπόστρωμα χαλκού: Δείγμα 5 λεπτών, 20 V (αριστερά). Δείγμα 21 λεπτών, 30 V (δεξιά).

Και στα δύο δείγματα ανιχνεύτηκε άνθρακας και οξυγόνο, λόγω του μυριστικού οξέος. Επιπλέον σημαντικό ήταν και το ποσοστό κατά βάρος του λανθανίου που βρέθηκε στην επιφάνεια, ενώ επιπλέον παρουσιάστηκε και μικρό ποσοστό χλωρίου, το οποίο προέρχεται από το αρχικό αντιδραστήριο του χλωριούχου λανθανίου, και ενδεχομένως εγκλωβίστηκε κατά την παραγωγή του στρώματος της επικάλυψης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αύξηση του χρόνου εναπόθεσης στα 21 λεπτά και για επιβαλλόμενο δυναμικό 30 V, το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας αυξήθηκε. Αυτό επιβεβαιώνεται από την απουσία ανίχνευσης χαλκού στο δείγμα των 21 λεπτών (Διάγραμμα 6, δεξιά), ενώ είναι εμφανές και οπτικά, με την επικάλυψη των 5 λεπτών να είναι πιο διαφανής και το υπόστρωμα να διακρίνεται από κάτω (Σχήμα 14.100).



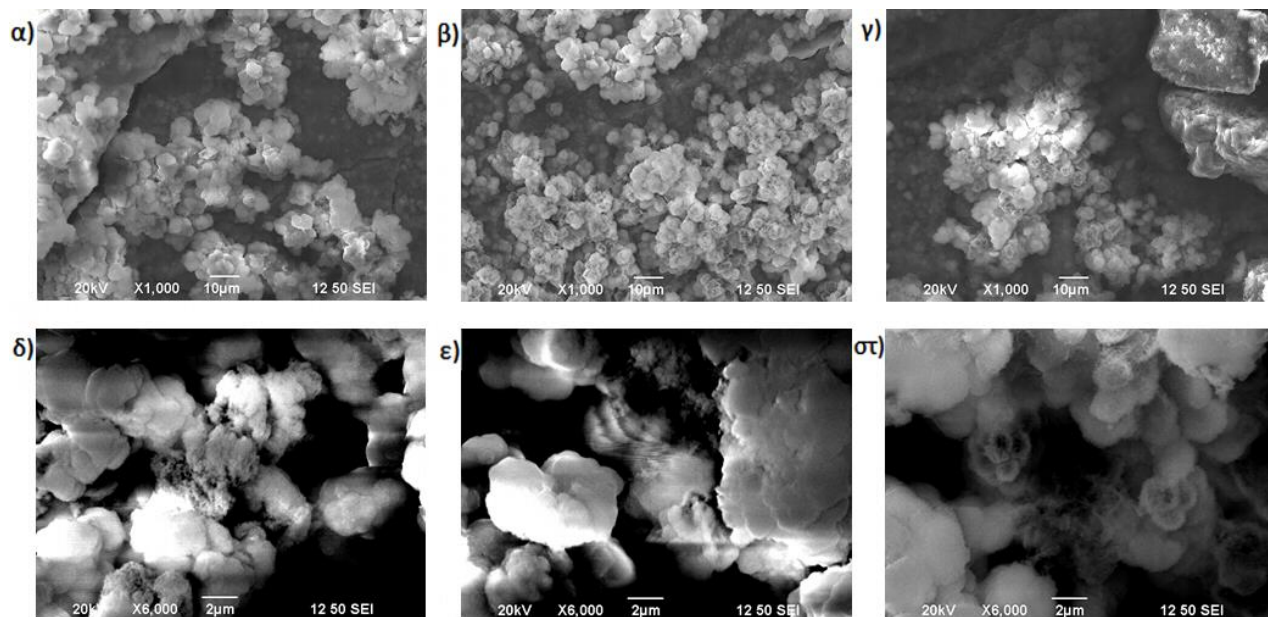
Σχήμα 14.100: Φωτογραφίες εναποθέσεων μυριστικών αλάτων του λανθανίου πάνω σε φύλλα χαλκού, για χρόνο εναπόθεσης 5 λεπτών στα 20 V (αριστερά), και 21 λεπτών στα 30 V (δεξιά).

14.1.2 Εναποθέσεις σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού.

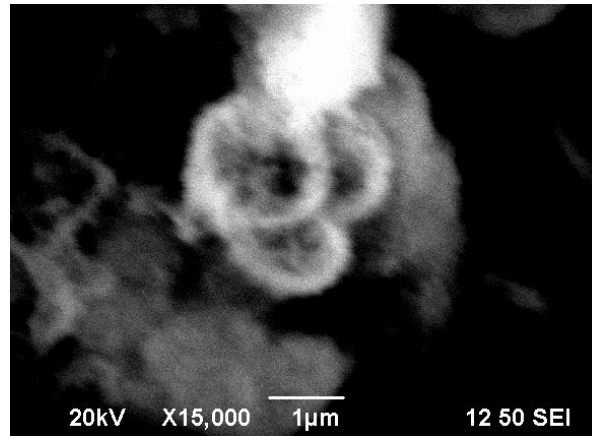
Οι εναποθέσεις των μυριστικών αλάτων του λανθανίου χαρακτηρίστηκαν με μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων και για τα βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού.

Οι δομές που παρατηρήθηκαν συνάδουν με τις δομές μυριστικών αλάτων του λανθανίου της βιβλιογραφίας (21), με την διαφορά ότι απουσίαζαν πάλι οι χαρακτηριστικές δομές με μορφή λουλουδιών. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το δυναμικό επιβλήθηκε σταδιακά και με αργό ρυθμό, καθώς έπρεπε να αποφευχθεί η έκλυση φυσαλίδων κατά την διάρκεια της ηλεκτροεναπόθεσης, καθώς οδηγούσε σε καταστροφή του λεπτού βιομιμητικού υποστρώματος χρυσού.

Παρόλα αυτά, οι επικαλύψεις στα βιομιμητικά υποστρώματα παρουσίασαν ιεραρχικές μικρο/νανο δομές, με τις διαμέτρους των μικροδομών να κυμαίνονται από 2 έως 10 μm , και τις νανοδομές να εντοπίζονται πάνω σε «χάντρες» μικροδομών μεγέθους 2 μm . Τα παραπάνω παρατηρούνται πολύ χαρακτηριστικά στο Σχήμα 14.101 και 14.102.



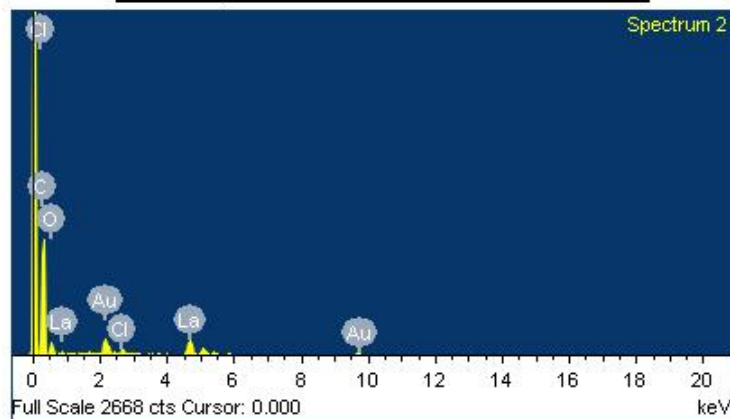
Σχήμα 14.101: Εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού, για χρόνο εναπόθεσης 25 λεπτών και 30 V (σταδιακή επιβολή), με αντίστοιχες μεγεθύνσεις: (α, β) εναπόθεση σε υποστρώματα από αλόη (156°); (γ, δ) εναπόθεση σε υποστρώματα από κέρκι (150°); (ε, στ) εναπόθεση σε υπόστρωμα από εχεβέρια (144°).



Σχήμα 14.102: Εναπόθεση μυριστικών αλάτων του λανθανίου σε βιομιμητικό υπόστρωμα, για 25 λεπτά στα 30 V. Μεγέθυνση μικροδομής τύπου «χάντρας», με νανοδομές στην επιφάνεια.

Οι εναποθέσεις στα βιομιμητικά υποστρώματα μελετήθηκαν ως προς την επιφανειακή τους σύσταση με χρήση ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ (EDX). Στο Διάγραμμα 7 παρουσιάζεται η μελέτη αυτή για την εναπόθεση μυριστικού άλατος του λανθανίου σε βιομιμητικό υπόστρωμα από αλόη.

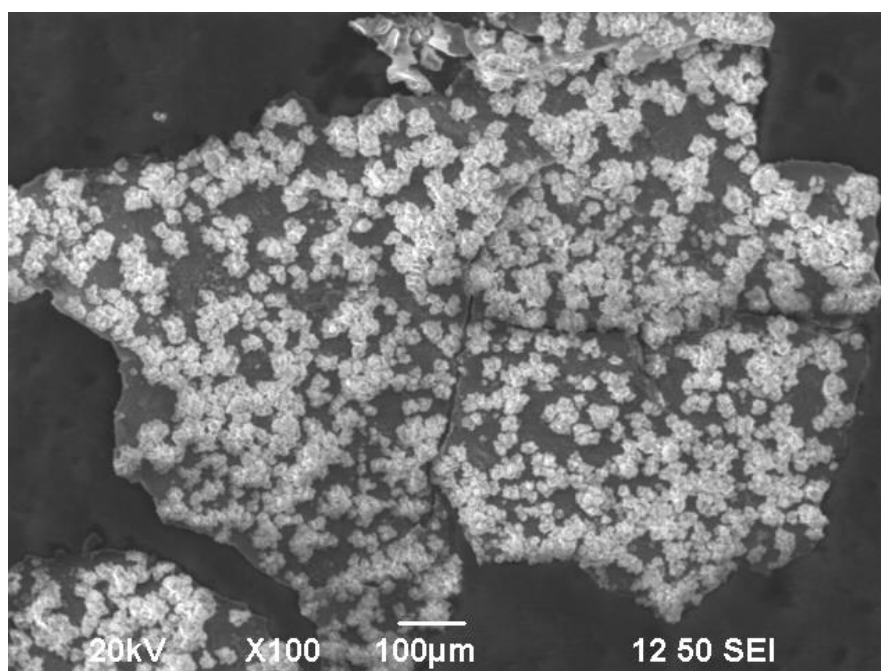
Element	Weight%	Atomic%
CK	62.80	83.58
OK	13.78	13.77
ClK	0.68	0.31
LaL	14.79	1.70
AuM	7.95	0.65
Totals	100.00	



Διάγραμμα 7: Διάγραμμα EDX για δείγμα εναπόθεσης μυριστικών αλάτων του λανθανίου πάνω σε βιομιμητικό υπόστρωμα χρυσού από αλόη.

Παρατηρείται ότι όπως και στις εναποθέσεις σε χαλκό, ανιχνεύτηκε άνθρακας και οξυγόνο, λόγω του μυριστικού οξέος, ποσότητα του λανθανίου, καθώς και μικρό ποσοστό χλωρίου, που

προέρχεται από το αρχικό αντιδραστήριο χλωριούχου λανθανίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που ο χρόνος και το δυναμικό εναπόθεσης ήταν αυξημένα (25 λεπτά και 30 V), σε αντίθεση με το υπόστρωμα χαλκού που ήταν πλήρως επικαλυμμένο, το βιομιμητικό υπόστρωμα χρυσού δεν καλύφθηκε πλήρως, με τον χρυσό να ανιχνεύεται στα 9.5 keV. Επιπλέον η γωνία επαφής ήταν αισθητά βελτιωμένη για το βιομιμητικό υπόστρωμα (156°), χάρις την μεγαλύτερη παρουσία ιεραρχικών μικρο/νανο δομών. Τα παραπάνω επιβεβαιώνουν ότι το βιομιμητικό υπόστρωμα βοήθησε στην βελτίωση της απώθησης νερού και στην μετάβαση της συμπεριφοράς από υδρόφοβη σε υπερ-υδρόφοβη, παρόλο που η επιφάνεια δεν είχε καλυφθεί πλήρως (Σχήμα 14.103). Οι εναποθέσεις στα άλλα δύο βιομιμητικά υποστρώματα (κέρκις και εχεβέριος) είχαν παρόμοια αποτελέσματα.



Σχήμα 14.103: Εικόνα SEM εναπόθεσης μυριστικών αλάτων του λανθανίου σε βιομιμητικό υπόστρωμα χρυσού από αλόη. Υπερ-υδρόφοβη συμπεριφορά (156°) χάρις στην παρουσία ιεραρχικών μικρο/νανο δομών.

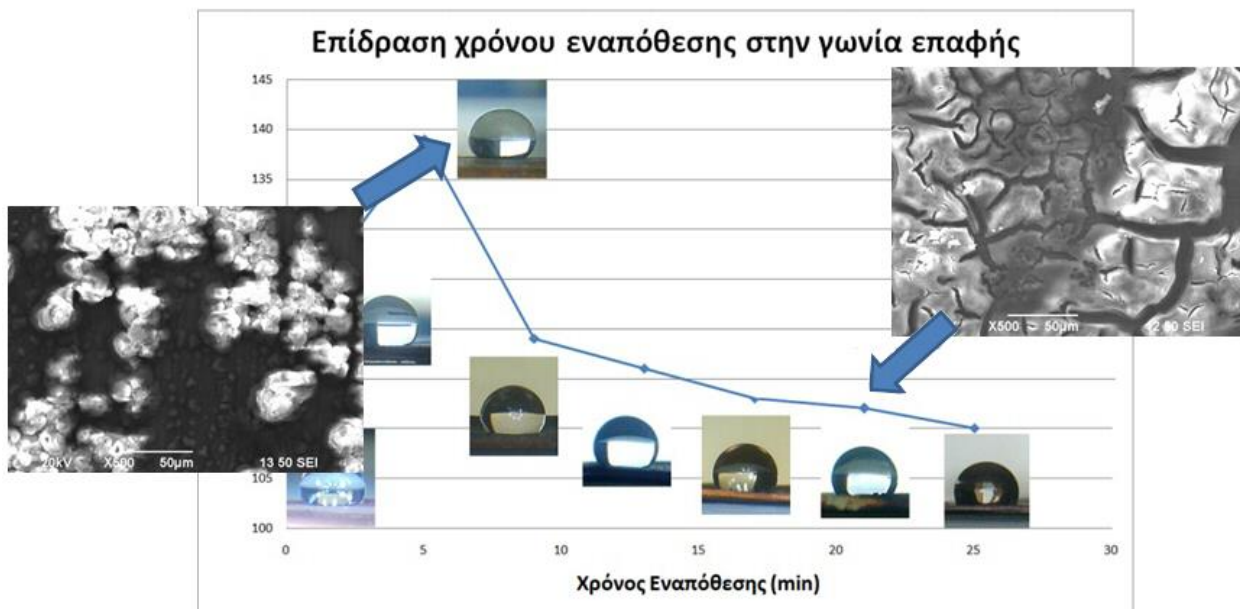
14.2 Εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου

14.2.1 Εναποθέσεις σε υποστρώματα χαλκού.

Παρόμοια μελέτη διεξήχθη και για τις εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου. Στο Διάγραμμα 8 παρουσιάζονται ξανά τα αποτελέσματα επίδρασης χρόνου εναπόθεσης για τις

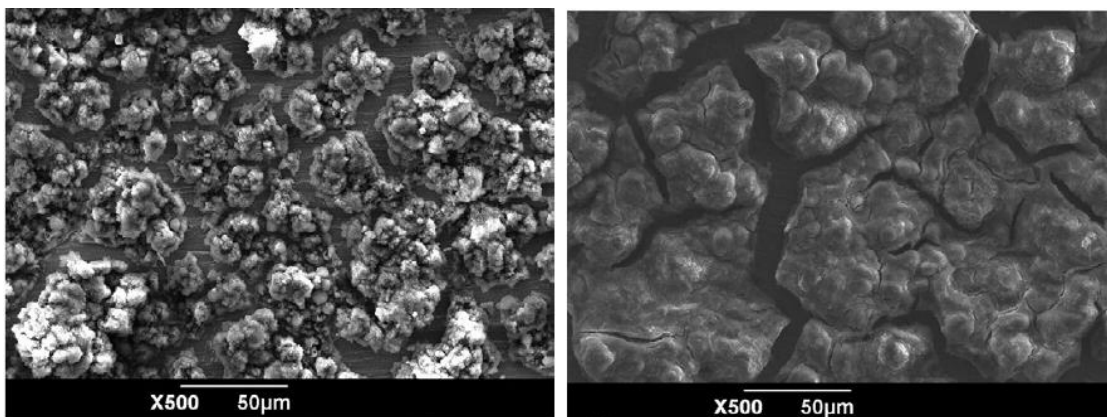
επικαλύψεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου πάνω σε υποστρώματα χαλκού, μαζί με ένθετες εικόνες SEM δύο επιλεγμένων δειγμάτων.

Στην περίπτωση των συγκεκριμένων επικαλύψεων, παρατηρείται ότι η διαφορά στις συνθήκες εναπόθεσης (5 και 21 λεπτά, στα 15-20 V και 30 V αντίστοιχα), επιφέρει μεγάλη αλλαγή των δομών που δημιουργούνται στην επιφάνεια του χάλκινου υποστρώματος. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα των 5 λεπτών παρουσιάζει ιεραρχικές εναποθέσεις, με κρυστάλλους του υλικού να καλύπτουν μέρη της επιφάνειας. Αντιθέτως για το δείγμα των 21 λεπτών, η εναπόθεση υλικού είναι μεγαλύτερη, με την επιφάνεια του χάλκινου υποστρώματος να έχει καλυφθεί πληρέστερα, αλλά παράλληλα παρουσιάζεται μεγάλη υποβάθμιση του υλικού εναπόθεσης, και παρουσία πολλών και έντονων ρωγμών. Η συγκεκριμένη επιφανειακή δόμηση αιτιολογεί την αυξημένη συνάφεια του δείγματος των 21 λεπτών, το οποίο συγκρατεί στην επιφάνειά του μία σταγόνα νερού, ακόμα και όταν βρίσκεται υπό κλίση 90°. Η αυξημένη αυτή συνάφεια εξηγείται από το γεγονός ότι η μάζα του νερού εισχωρεί ανάμεσα από τις ρωγμές και εγκλωβίζεται εκεί, καθιστώντας δύσκολη την απομάκρυνση του υγρού. Αντιθέτως οι δομές του δείγματος των 5 λεπτών είναι ιεραρχικές, απωθώντας αποτελεσματικά την μάζα του νερού, παρουσιάζοντας έτσι χαμηλή συνάφεια και καλύτερη υδρόφοβη συμπεριφορά (139°) (Διάγραμμα 8, ένθετη εικόνα SEM στα 5 λεπτά).



Διάγραμμα 8: Διάγραμμα επίδρασης χρόνου εναπόθεσης σε εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του λανθανίου, με ένθετες εικόνες SEM για δείγματα 5 λεπτών (15-20 V) και 25 λεπτών (30 V), πάνω σε υποστρώματα χαλκού.

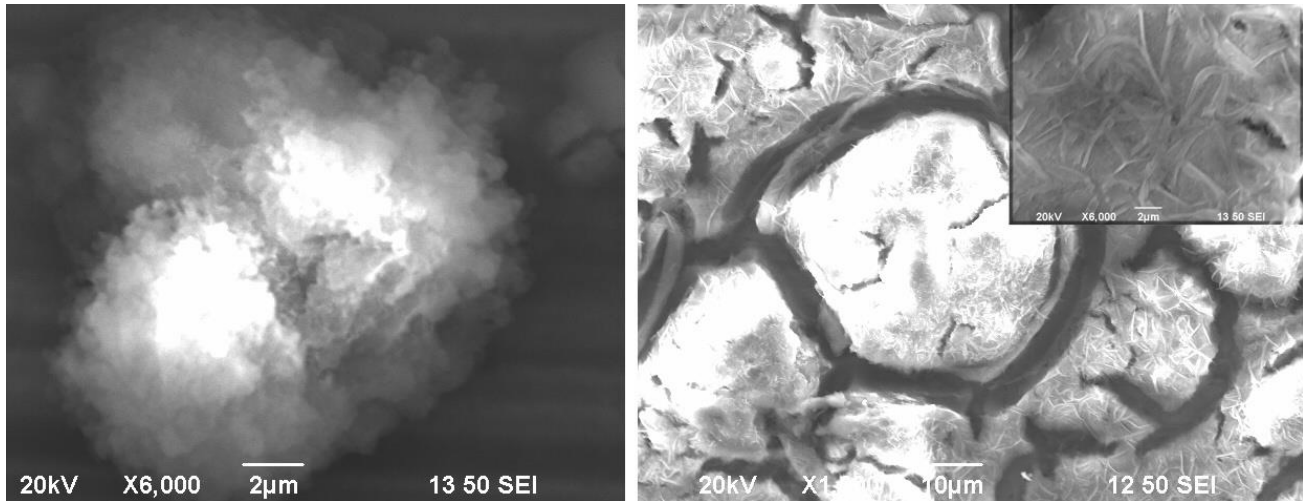
Σε σύγκριση με την βιβλιογραφία (22), παρατηρείται ότι οι δομές που δημιουργήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι παρόμοιες με τις δομές που αναφέρονται σε αυτήν (Σχήμα 14.104). Η εναπόθεση των 21 λεπτών και των 25 λεπτών της βιβλιογραφίας παρουσιάζουν την ίδια υποβάθμιση του στρώματος επικάλυψης και την παρουσία ρωγμών. Το δείγμα των 10 λεπτών της βιβλιογραφίας (Σχήμα 14.104, αριστερά) παρουσιάζει πληρέστερη κάλυψη της επιφάνειας σε σχέση με το δείγμα των 5 λεπτών της παρούσας εργασίας (Διάγραμμα 8, ένθετη εικόνα στα 5 λεπτά), λόγω του μεγαλύτερου χρόνου εναπόθεσης και του επιβαλλόμενου δυναμικού. Οι δομές παρόλα αυτά είναι παρόμοιες.



Σχήμα 14.104: Εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου πάνω σε υπόστρωμα χαλκού, για επιβαλλόμενο δυναμικό 30 V: Χρόνος εναπόθεσης 10 λεπτών (αριστερά). Χρόνος εναπόθεσης 25 λεπτών (δεξιά). Εικόνες προέρχονται από την βιβλιογραφία (22).

Στο Σχήμα 14.105 παρουσιάζονται επιπλέον μεγεθύνσεις των δειγμάτων 5 και 25 λεπτών εναπόθεσης της παρούσας εργασίας, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη ιεραρχικών μικρο/νανο δομών.

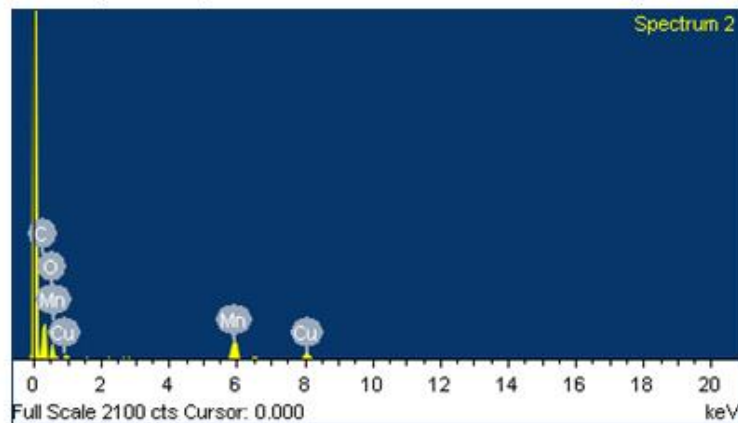
Αξίζει να σημειωθεί ότι στο δείγμα των 5 λεπτών, οι μικροδομές έχουν μέγεθος 10-50 μm (Διάγραμμα 8, ένθετη εικόνα SEM στα 5 λεπτά), και οι νανοδομές καλύπτουν ομοιόμορφα την επιφάνεια τους (Σχήμα 14.105, αριστερά). Αντιθέτως, στο δείγμα των 21 λεπτών οι μικροδομές έχουν αυξηθεί σε μέγεθος, καλύπτοντας πλέον μεγαλύτερο μέρος τις επιφάνειας του υποστρώματος μέσω ένωσης των πολλαπλών μικροδομών που προϋπήρχαν. Επιπλέον οι νανοδομές που καλύπτουν την επιφάνεια των μικροδομών αυτών έχουν μεταβληθεί και η μορφή τους πλέον μοιάζει με μικρές κορδέλες διαμέτρου ορισμένων εκατοντάδων νανομέτρων (Σχήμα 14.105, ένθετη εικόνα, δεξιά).



Σχήμα 14.105: Εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου σε υποστρώματα χαλκού με ιεραρχικές μικρο/νανο δομές: Δείγμα 5 λεπτών στα 15-20 V (αριστερά). Δείγμα 21 λεπτών στα 30 V, και ένθετη μεγέθυνση της επιφάνειας μίας εκ των μικροδομών του (δεξιά).

Η μελέτη του δείγματος των 21 λεπτών με χρήση ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ (EDX) παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 9.

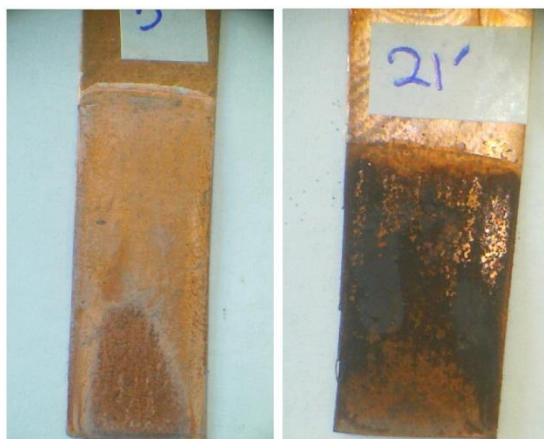
Element	Weight%	Atomic%
CK	45.01	67.15
OK	19.67	22.03
MnK	19.46	6.35
CuK	15.86	4.47
Totals	100.00	



Διάγραμμα 9: Διάγραμμα EDX για δείγμα εναπόθεσης μυριστικών αλάτων του μαγγανίου πάνω σε υπόστρωμα χαλκού. Δείγμα εναπόθεσης 21 λεπτών στα 30 V.

Στο δείγμα ανιχνεύτηκε άνθρακας και οξυγόνο, λόγω του μυριστικού οξέος. Επιπλέον σημαντικό ήταν και το ποσοστό κατά βάρος του μαγγανίου που βρέθηκε στην επιφάνεια, ενώ

σημειώνεται ότι δεν ανιχνεύτηκε ποσοστό χλωρίου. Ενδεχομένως η υποβάθμιση της επικάλυψης και η δημιουργία ρωγμών να απελευθέρωσε το χλώριο το οποίο βρισκόταν εγκλωβισμένο. Τέλος, ανιχνεύτηκε και ποσοστό χαλκού, το οποίο ήταν αναμενόμενο καθώς οι ρωγμές της επικάλυψης αφήνουν το υπόστρωμα εκτεθειμένο και δεν το καλύπτουν πλήρως. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και για το δείγμα των 5 λεπτών, ενώ η μη πλήρης κάλυψη του υποστρώματος είναι εμφανής και μακροσκοπικά (Σχήμα 14.106)

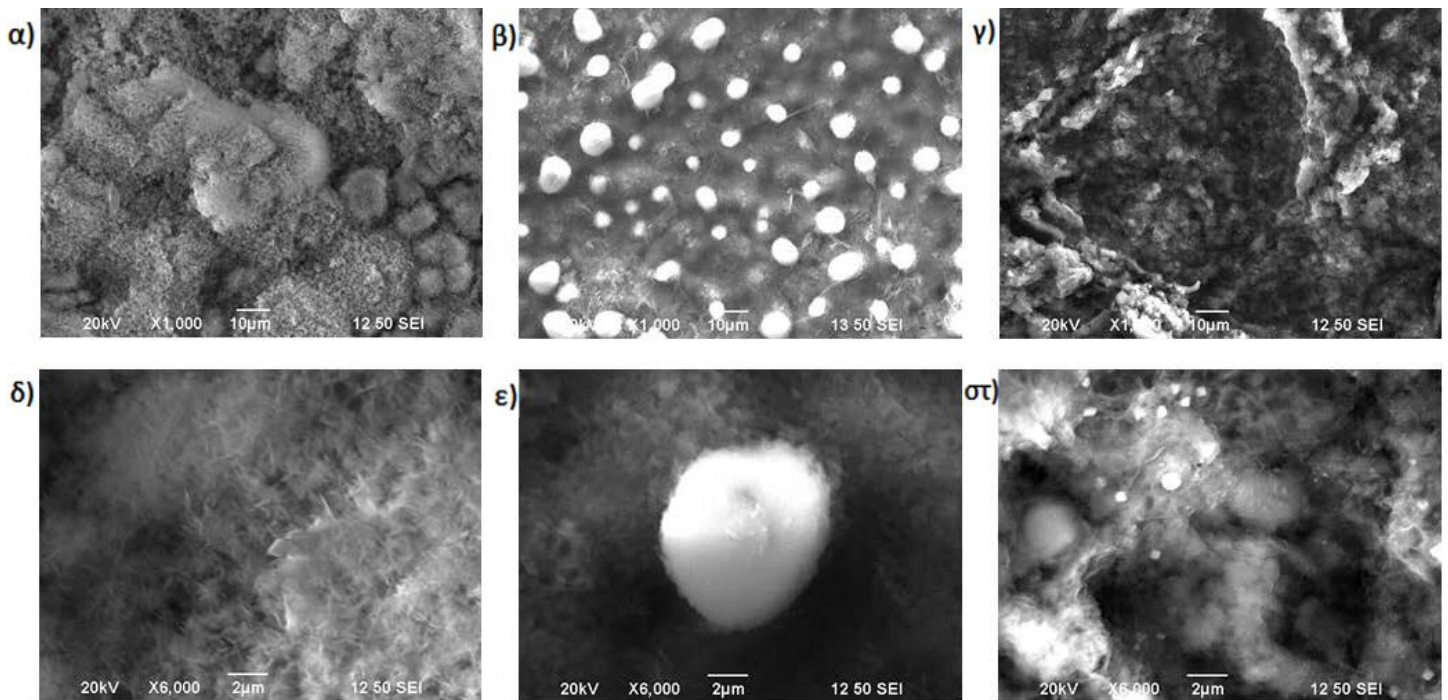


Σχήμα 14.106: Φωτογραφίες εναποθέσεων μυριστικών αλάτων του μαγγανίου πάνω σε φύλλα χαλκού για χρόνο εναπόθεσης 5 λεπτών στα 15-20 V (αριστερά), και 21 λεπτών στα 30 V (δεξιά).

14.2.2 Εναποθέσεις σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού.

Οι εναποθέσεις των μυριστικών αλάτων του μαγγανίου χαρακτηρίστηκαν με μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων και για τα βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού.

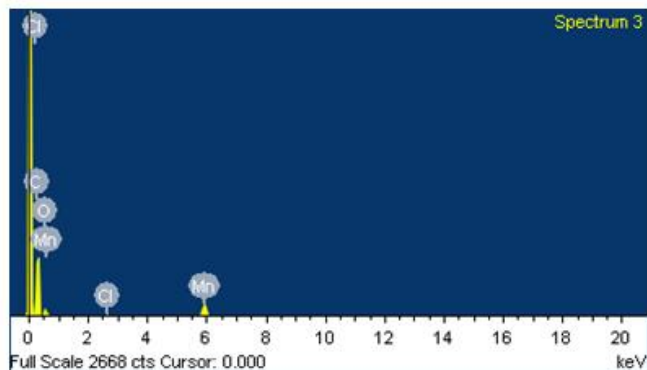
Εντύπωση παρουσιάζει το γεγονός ότι οι δομές που παρατηρήθηκαν (Σχήμα 14.107) είναι τελείως διαφορετικές από τις δομές μυριστικών αλάτων του μαγγανίου της βιβλιογραφίας (22) (Σχήμα 14.104). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 14.107, οι δομές που αναπτύσσονται πάνω στα βιομιμητικά υποστρώματα έχουν έντονη εναλλαγή ιεραρχικών μικρο και νάνο δομών, με πολύ χαρακτηριστική την επικάλυψη πάνω στο βιομιμητικό στρώμα χρυσού από κέρκι (Σχήμα 14.107 (γ), (δ)), όπου μικροδομές μεγέθους 4-10 μm καλύπτονται ομοιόμορφα από ένα «χνούδι» νανοδομών. Η μορφολογία επιφάνειας που παρατηρήθηκε για την επικάλυψη πάνω σε βιομιμητικό υπόστρωμα από εχεβέρια (Σχήμα 14.107 (ε), (στ)), παρουσίασε ορισμένες τέτοιες δομές, αν και μικρότερες σε αριθμό και μέγεθος. Το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας ήταν καλυμμένο με το «χνούδι» των νανοδομών.



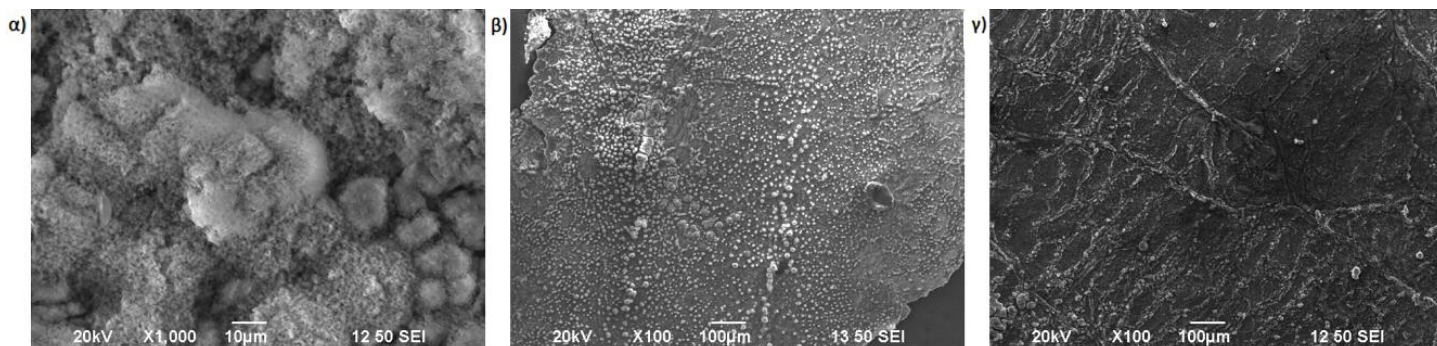
Σχήμα 14.107: Εναπόθεση μυριστικών αλάτων του μαγανιού σε βιομημητικά υποστρώματα χρυσού και αντίστοιχες μεγεθύνσεις: (α, β) εναπόθεση για 2 λεπτά στα 30 V, σε υπόστρωμα από αλόη (140°); (γ, δ) εναπόθεση για 85 λεπτά και σταδιακά επιβαλλόμενο δυναμικό από τα 10 έως τα 20 V σε υπόστρωμα από κέρκι (124°); (ε, στ) εναπόθεση για 85 λεπτά και σταδιακά επιβαλλόμενο δυναμικό από 5 έως 20 V σε υπόστρωμα από εχεβέρια (117°).

Αντιθέτως στο βιομημητικό υπόστρωμα από αλόη δεν παρατηρήθηκαν οι χαρακτηριστικές αυτές μικροδομές. Το υπόστρωμα από αλόη είχε καλυφθεί πλήρως από το «χνούδι» των νανοδομών (Σχήμα 14.107, (α)), οι οποίες είχαν πλέον την μορφή βελόνας (Σχήμα 14.107, (β)). Επιπλέον η κάλυψη της επιφάνειας ήταν πληρέστερη, οδηγώντας σε μεγαλύτερη γωνία επαφής (140°) σε σχέση με τα άλλα δύο βιομημητικά υποστρώματα. Η πληρέστερη αυτή κάλυψη επιβεβαιώθηκε και με μελέτη της συγκεκριμένης εναπόθεσης με χρήση ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDX) (Διάγραμμα 10), ενώ είναι επίσης εμφανής και στις εικόνες SEM του Σχήματος 14.108.

Element	Weight%	Atomic%
C K	68.02	81.01
O K	16.68	14.91
Cl K	0.63	0.25
Mn K	14.67	3.82
Totals	100.00	



Διάγραμμα 10: Διάγραμμα EDX για επικάλυψη μυριστικών αλάτων του λανθανίου πάνω σε βιομημητικό υπόστρωμα χρυσού από αλόη. Εναπόθεση για 2 λεπτά και 30 V.



Σχήμα 14.108: Εικόνες SEM εναποθέσεων μυριστικών αλάτων του μαγγανίου πάνω σε βιομημητικά υποστρώματα: (α) υπόστρωμα από αλόη; (β) υπόστρωμα από κέρκι; (γ) υπόστρωμα από εχεβέρια.

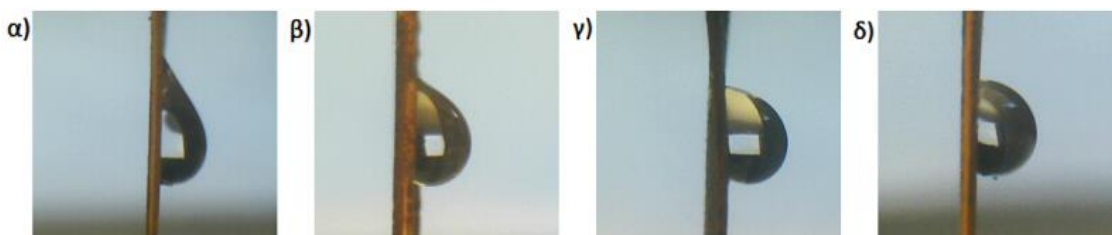
Στο Σχήμα 14.108 συγκεκριμένα παρατηρείται ότι οι εναποθέσεις στα υποστρώματα από αλόη και κέρκι εκτείνονται σε όλη την επιφάνεια, ενώ αντιθέτως η εναπόθεση στο υπόστρωμα από εχεβέρια συγκεντρώνεται κυρίως κατά μήκος των νευρώσεων της επιφάνειας (Σχήμα 14.108, (γ)). Επιπλέον, η μελέτη των συνθηκών κάθε εναπόθεσης οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η πληρέστερη κάλυψη της επιφάνειας στην περίπτωση της αλόης, οφείλεται και στις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν. Οι εναποθέσεις στα υποστρώματα από κέρκι και εχεβέρια έγιναν υπό αρκετά πιο ήπιες συνθήκες, με χαμηλή τιμή δυναμικού να επιβάλλεται αργά και για περισσότερο χρόνο, οδηγώντας έτσι στην δημιουργία πολλών και ξεχωριστών μικροδομών.

Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι καμία από τις εναποθέσεις μαγγανίου πάνω στα βιομιμητικά υποστρώματα δεν παρουσίαζε τις ρωγμές που παρατηρήθηκαν για τα υποστρώματα χαλκού. Ως αποτέλεσμα οι επιφάνειες εμφάνιζαν πολύ μικρότερη συνάφεια. Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι οι εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο του υποστρώματος και τις πειραματικές συνθήκες, ενώ επιπλέον οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η συνάφεια και η υδροφοβικότητα των εναποθέσεων μαγγανίου είναι ελεγχόμενη, και μπορεί να «κουρδιστεί», ώστε να οδηγήσει σε επιθυμητά αποτελέσματα ανάλογα με τις συνθήκες εναπόθεσης, και τον τύπο του υποστρώματος.

Παρακάτω παρουσιάζεται μία αναλυτική μελέτη του τρόπου ελέγχου συγκεκριμένων ιδιοτήτων για τις εναποθέσεις των μυριστικών αλάτων του μαγγανίου.

14.3 Ελεγχόμενες ιδιότητες εναποθέσεων μαγγανίου.

Με βάση τα προηγούμενα αποτελέσματα και συμπεράσματα, μελετήθηκε αναλυτικότερα ο τρόπος ελέγχου των υδροφοβων ιδιοτήτων για τις εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου.

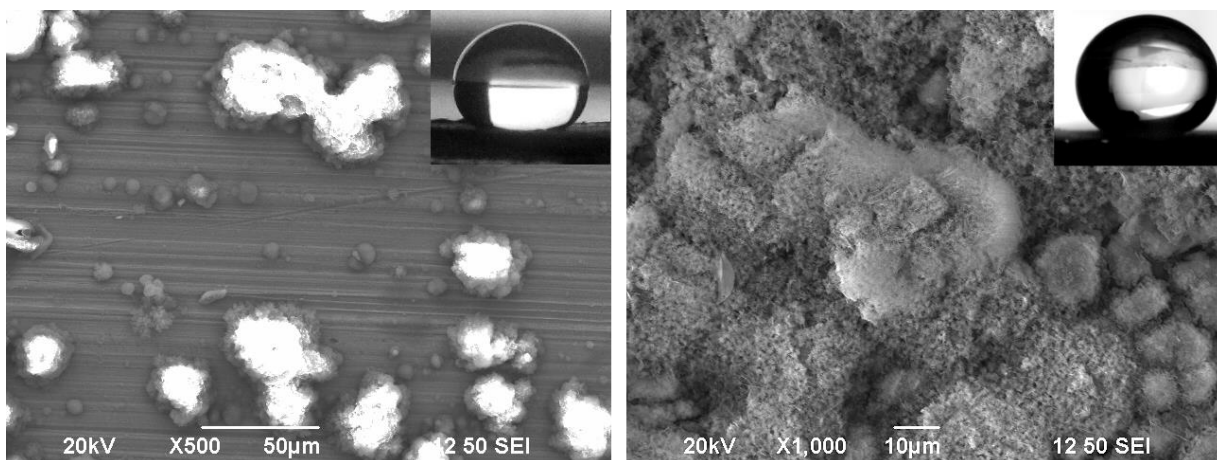


Σχήμα 14.109: Εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου στα 30 V για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης: (α) 13 min; (β) 17 min; (γ) 21 min; (δ) 25 min. Κύλιση σταγόνας νερού όγκου 10μL.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι η αύξηση του χρόνου εναπόθεσης για σταθερό επιβαλλόμενο δυναμικό (30 V) αυξάνει την συνάφεια των επικαλύψεων (Σχήμα 14.109).

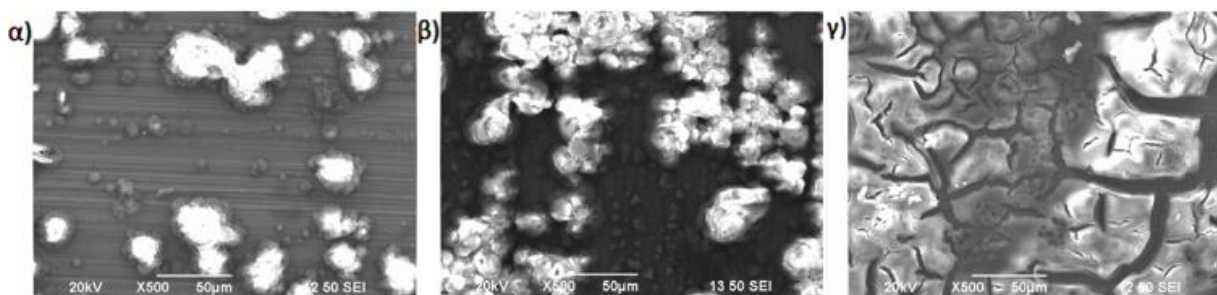
Επιπλέον, όταν ο χρόνος εναπόθεσης είναι ο ίδιος (2 λεπτά), αλλά η εφαρμοζόμενη τάση αυξάνει από τα 15 V (Σχήμα 14.110, αριστερά) στα 30 V (Σχήμα 14.110, δεξιά), η κάλυψη του υποστρώματος από την εναπόθεση μυριστικών αλάτων του μαγγανίου ήταν πιο αποτελεσματική και ομοιόμορφη, ενώ επιπλέον παρατηρήθηκαν βελονοειδείς νανοδομές,

οδηγώντας σε αισθητή βελτίωση της γωνίας επαφής. Οι βελτιώσεις αυτές βασίζονται εν μέρει και στην συνεργατική δράση του βιομιμητικού υποστρώματος χρυσού.



Σχήμα 14.110: Εναποθέσεις μριστικών αλάτων του μαγγανίου για χρόνο εναπόθεσης 2 λεπτών, με ένθετες εικόνες της γωνίας επαφής τους: Επιβαλλόμενο δυναμικό 15 V σε υπόστρωμα χαλκού, 128° (αριστερά). Επιβαλλόμενο δυναμικό 30 V σε βιομιμητικό υπόστρωμα χρυσού από αλόη, 140° (δεξιά).

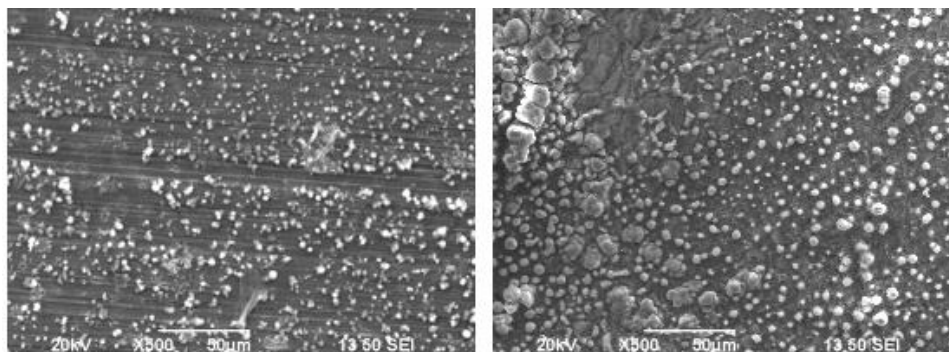
Επιπλέον μελετήθηκε και η συνδυασμένη επίδραση χρόνου εναπόθεσης και της εφαρμοζόμενης τάσης. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 14.111, η αύξηση και των δύο παραμέτρων οδηγεί σε καλύτερη κάλυψη της επιφάνειας του υποστρώματος, αλλά για υψηλότερες τάσεις και χρόνο εναπόθεσης, η επικάλυψη εμφανίζει ρωγμές και μεγάλη συνάφεια (Σχήμα 14.111, (c)).



Σχήμα 14.111: Εναποθέσεις μριστικών αλάτων του μαγγανίου σε υποστρώματα χαλκού, σε μεγέθυνση x500: (α) 2 λεπτά, 15 V; (β) 5 λεπτά, 15-20 V; (γ) 21 λεπτά, 30 V.

Τέλος διερευνήθηκε και η σταδιακή αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης και υπό σταθερή διερχόμενη πυκνότητα ρεύματος. Μία αργή και βαθμιαία αύξηση του επιβαλλόμενου δυναμικού για έναν χρόνο εναπόθεσης 9 λεπτών οδήγησε στην δημιουργία μικρότερων δομών, κατανεμημένες ομοιόμορφα πάνω στο υπόστρωμα (Σχήμα 14.112, αριστερά) με γωνία επαφής 116° και χαμηλή συνάφεια. Η πυκνότητα ρεύματος διατηρήθηκε σταθερή στα περίπου 0.9

mA/cm^2 . Η συμπεριφορά αυτή είναι παρόμοια με την εναπόθεση σε βιομιμητικό υπόστρωμα από κέρκι (Σχήμα 14.112, δεξιά), όπου η πυκνότητα ρεύματος διατηρήθηκε σταθερή στα $0.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$ περίπου.



Σχήμα 14.112: Εναπόθεση μυριστικών αλάτων του μαγγανίου: Υπόστρωμα χαλκού, εναπόθεση 9 λεπτών με σταδιακή επιβολή 25 V και πυκνότητα ρεύματος $0.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (αριστερά). Υπόστρωμα βιομιμητικού χρυσού από κέρκι, εναπόθεση 85 λεπτών με σταδιακή επιβολή 10-20 V και πυκνότητα ρεύματος $0.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (δεξιά).

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι μεταξύ των άλλων πειραματικών παραμέτρων, η πυκνότητα ρεύματος παίζει εξίσου σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό συγκεκριμένων δομών. Πιο αναλυτικά, σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες για τις αποθέσεις μυριστικού άλατος του μαγγανίου (22), όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι πάνω από το μηδέν, η ανάπτυξη ελέγχεται από την αντίδραση, και προτεραιότητα έχει η πυρήνωση. Όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα ρεύματος, τόσο περισσότεροι πυρήνες θα σχηματιστούν. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με την εναπόθεση πολλών κρυστάλλων παρόμοιου μεγέθους στα δείγματα του Σχήματος 14.112. Αντίθετα, μόλις η πυκνότητα ρεύματος προσεγγίσει το μηδέν, η ανάπτυξη ελέγχεται από την διάχυση και την ανταγωνιστική ανάπτυξη των κρυστάλλων.

Επιπλέον, η απελευθέρωση του H_2 που λαμβάνει χώρα κατά την διάρκεια των πειραμάτων, προκαλεί μία τεχνητή ανάδευση που προωθεί το σχηματισμό μικρο/νανο δομών, αυξάνοντας περαιτέρω τη γωνία επαφής (21). Αυτό έρχεται σε συμφωνία με την εναπόθεση του Σχ. 14.110 (δεξιά), όπου η μέση πυκνότητα ρεύματος ήταν 4 mA και η έκλυση του υδρογόνου ήταν έντονη.

Στην παρούσα εργασία, η μείωση της πυκνότητας ρεύματος, και η έντονη έκλυση υδρογόνου αποφεύχθηκαν, ώστε να μην καταστραφεί το βιομιμητικό υπόστρωμα. Συμπεραίνεται συνεπώς ότι η χρήση πιο ανθεκτικών υποστρωμάτων, ικανά να αντέξουν στις παραπάνω συνθήκες, θα οδηγούσε σε μεγαλύτερες γωνίες επαφής και αυξημένη υδρόφοβη συμπεριφορά των υμενίων.

Κεφάλαιο 15 : Αποτελέσματα εναλλακτικών πειραμάτων

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 10, όπου μελετήθηκε ένας εναλλακτικός τρόπος προσέγγισης της πειραματικής διαδικασίας παραγωγής βιομιμητικών υποστρωμάτων.

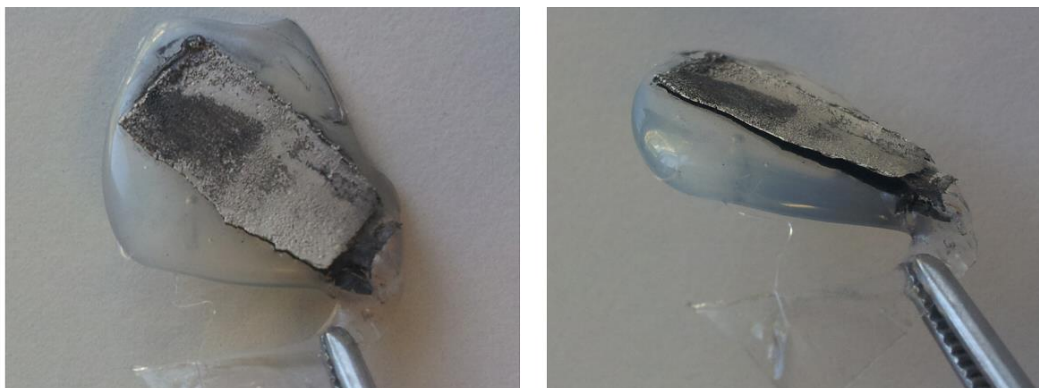
15.1 Αντικατάσταση γέλης αποτύπωσης και επιχρύσωσης

Όπως περιγράφηκε στην ενότητα 10.1, η αντικατάσταση του διαλύματος αποτύπωσης οξικής κυτταρίνης/ακετόνης, έγινε με χρήση ενός αγώγιμου σπρέι άνθρακα. Στο Σχήμα 15.113 παρουσιάζονται φωτογραφίες της επιφάνειας ενός φύλλου αλόης, επικαλυμμένης με το αγώγιμο αυτό σπρέι.



Σχήμα 15.113: Στρώση γραφίτη πάνω σε κομμάτι φύλλου αλόης, έπειτα από ψεκασμό της επιφάνειας με σπρέι γραφίτη. Μπροστινή όψη φύλλου (αριστερά), πίσω όψη (δεξιά).

Έπειτα από την δημιουργία της στρώσης γραφίτη (Σχήμα 15.113), ένα κομμάτι της διαχωρίστηκε από την επιφάνεια του φύλλου, στερεώθηκε με κόλλα σιλικόνης και υπέστη επινικέλωση, με την διαδικασία που περιγράφηκε στην ενότητα 10.2 (Σχήμα 15.114).



Σχήμα 15.114: Στρώμα γραφίτη, στερεωμένο σε σιλικόνη, μετά την επινικέλωση (αριστερά). Έναρξη διαχωρισμού του γραφίτη και βιομιμητικού στρώματος νικελίου μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα ακετόνης για 2 λεπτά (δεξιά).

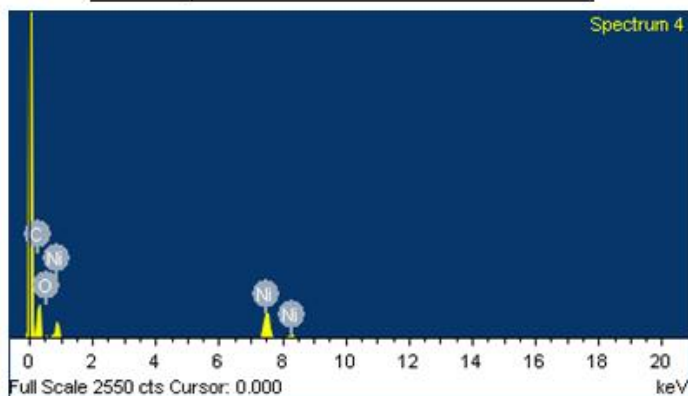
Η επινικέλωση οδήγησε στην δημιουργία ενός αυτοτελούς, βιομιμητικού στρώματος νικελίου (Σχήμα 15.115, αριστερά). Παρόλα αυτά, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 15.115, η επιφάνεια του βιομιμητικού νικελίου ήταν μαύρη στην «θετική» πλευρά, υποδηλώνοντας ότι ποσότητα άνθρακα είχε εγκλωβιστεί στην δομή του νικελίου. Η ποσότητα αυτή δεν μπόρεσε να απομακρυνθεί, παρόλη την εμβάπτιση σε ακετόνη και λουτρό υπέρηχων.



Σχήμα 15.115: Πλήρως διαχωρισμένο βιομιμητικό στρώμα νικελίου: Βιομιμητική «θετική» πλευρά (αριστερά), «αρνητική» πλευρά (δεξιά).

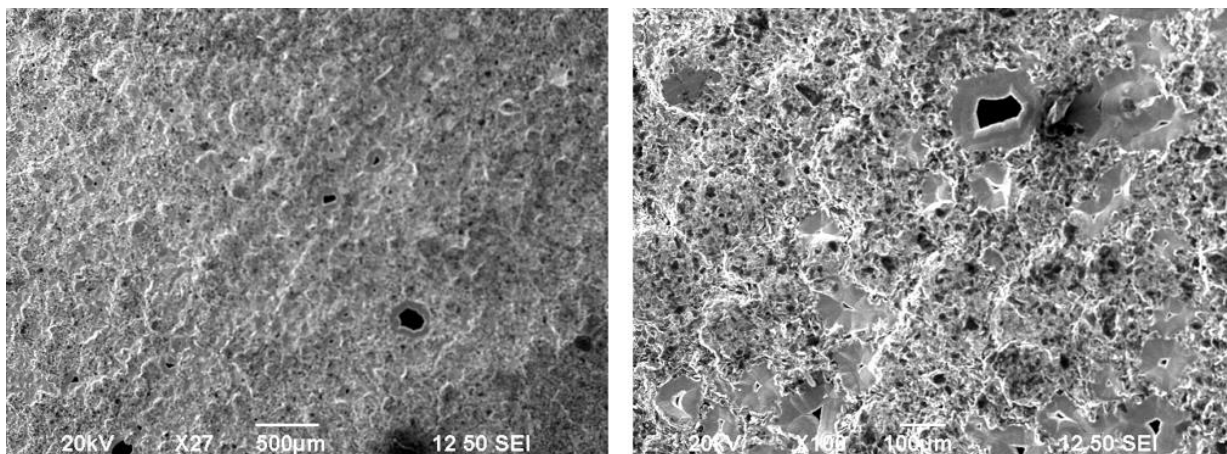
Η παρουσία του εγκλωβισμένου άνθρακα επιβεβαιώθηκε και με μελέτη του δείγματος με χρήση ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ (EDX) (Διάγραμμα 11), με το ποσοστό κατά βάρος του άνθρακα να είναι αρκετά μεγάλο, πράγμα που δεν είναι επιθυμητό, καθώς υποδηλώνει ότι η αποτύπωση της βιομιμητικής δομής έχει αλλοιωθεί.

Element	Weight%	Atomic%
CK	52.31	80.91
OK	4.73	5.49
NiK	42.96	13.59
Totals	100.00	



Διάγραμμα 11: Διάγραμμα EDX βιομμητικού υποστρώματος νικελίου.

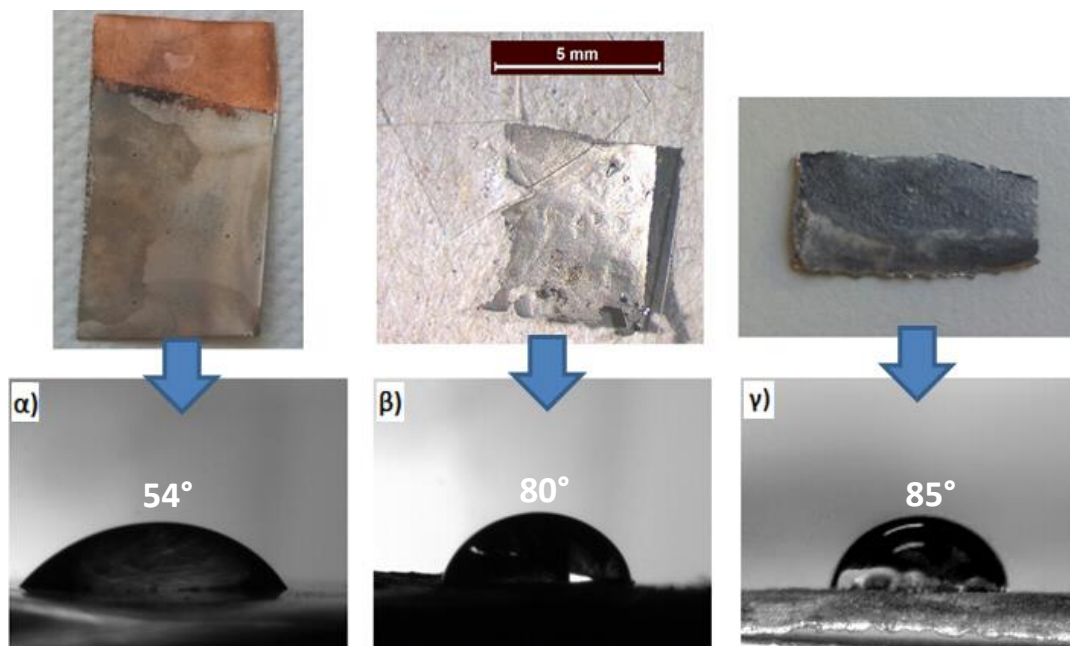
Επιπλέον, έπειτα από μελέτη του βιομμητικού δείγματος νικελίου σε μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων, διαπιστώθηκε η ύπαρξη πορώδους στην επιφάνειά του. Το πορώδες αυτό δεν οφείλεται στην βιομμητική δόμηση, και δημιουργήθηκε λόγω της έκλυσης και διαφυγής φυσαλίδων αερίου κατά την διάρκεια της επινικέλωσης.



Σχήμα 15.116: Εικόνες SEM «θετικής» πλευράς βιομμητικού νικελίου, σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

Λόγω της αισθητής αυτής παρουσίας του πορώδους και της ύπαρξης άνθρακα στην επιφάνεια, που υποδήλωνε τον μη πλήρη διαχωρισμό και συνεπώς την αλλοίωση των βιομμητικών δομών, το βιομμητικό στρώμα νικελίου κρίθηκε ακατάλληλο για περαιτέρω μελέτη. Παρόλα αυτά, αξίζει να αναφερθεί ότι η γωνία επαφής μίας σταγόνας νερού σε σημείο του βιομμητικού νικελίου με μικρό ποσοστό πορώδους, ήταν μεγαλύτερη από την γωνία

επαφής ενός επινικελωμένου υποστρώματος χαλκού ή χρυσού, δείχνοντας ότι ακόμα και η ελλειπής αποτύπωση των βιομιμητικών δομών οδηγεί σε βελτίωση της συμπεριφοράς.



Σχήμα 15.117: Φωτογραφίες ρίψης σταγόνας νερού όγκου 10μL, και αντίστοιχες γωνίες επαφής επινικελωμένων επιφανειών: (α) Επινικελωμένη επιφάνεια χαλκού, ενότητα 13.1; (β) Επινικελωμένη επιφάνεια βιομιμητικού χρυσού από αλόη, ενότητα 13.1; (γ) Βιομιμητικό νικέλιο από αλόη.

IV. Συμπεράσματα

Κεφάλαιο 16 : Συμπεράσματα

16.1 Συνοπτικά αποτελέσματα και συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η καθοδική εναπόθεση μυριστικών αλάτων από δύο αιθανολικά διαλύματα μυριστικού οξέος: Το πρώτο διάλυμα περιείχε ποσότητα χλωριούχου λανθανίου, και το δεύτερο διάλυμα ποσότητα χλωριούχου μαγγανίου. Η εναπόθεση έγινε τόσο σε υποστρώματα χαλκού, όσο και σε υποστρώματα βιομιμητικού χρυσού, με στόχο την μελέτη βελτίωσης της συμπεριφοράς των δύο επικαλύψεων, όταν η εναπόθεσή τους γινόταν πάνω στα βιομιμητικά υποστρώματα.

Στο πρώτο μέρος της εργασίας, μελετήθηκε η επιρροή της τραχύτητας υποστρωμάτων χαλκού στην γωνία επαφής των εναποθέσεων, και επιβεβαιώθηκε η θεωρία του Wenzel (53), δηλαδή η αύξηση της γωνίας επαφής μίας υδρόφοβης εναπόθεσης, όταν το υπόστρωμα παρουσιάζει κατάλληλο προφίλ τραχύτητας. Πιο συγκεκριμένα, οι εναποθέσεις των δύο μυριστικών αλάτων πάνω σε μη επεξεργασμένα υποστρώματα χαλκού οδήγησαν σε γωνίες επαφής 114° και 127° για τα μυριστικά άλατα του μαγγανίου και του λανθανίου αντίστοιχα. Όταν όμως η εναπόθεση γινόταν σε επεξεργασμένα υποστρώματα, με κατάλληλο προφίλ τραχύτητας, όπως αυτό περιγράφεται στα αποτελέσματα της μελέτης των Nosonovsky et al. (128), οι γωνίες επαφής βελτιώθηκαν σε 140° και 148° για τα αντίστοιχα διαλύματα εναπόθεσης. Τα αποτελέσματα του πρώτου μέρους επιβεβαιώνουν ότι η γωνία επαφής των επικαλύψεων μπορεί να βελτιωθεί αισθητά με κατάλληλη τροποποίηση του προφίλ τραχύτητας του υποστρώματος.

Στο δεύτερο μέρος της παρούσας εργασίας μελετήθηκε η δημιουργία βιομιμητικών υποστρωμάτων από αρχικά βιολογικά δείγματα φυτών, που παρουσίαζαν υδρόφοβες επιφάνειες. Η αποτύπωση των χαρακτηριστικών επιφανειακών δομών των φυτών έγινε με επιτυχία, χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα αποτύπωσης οξικής κυτταρίνης/ακετόνης, το οποίο οδήγησε στον σχηματισμό βιομιμητικών μεμβρανών κυτταρίνης, έπειτα από εξάτμιση της ακετόνης. Η μετέπειτα επιχρύσωση των μεμβρανών κυτταρίνης και ο διαχωρισμός του στρώματος επιχρύσωσης από αυτές, οδήγησε στον σχηματισμό αυτοτελών φιλμ βιομιμητικού χρυσού. Η συγκεκριμένη μέθοδος αποτύπωσης και διαχωρισμού είναι πρωτότυπη, και διαφέρει από τις αντίστοιχες που αναφέρονται στην βιβλιογραφία (20) (23) (24). Τα φυτά τα οποία επιλέχθηκαν προς αναπαραγωγή της επιφανειακής τους δόμησης ήταν η αλόη (*Aloe b.*), η κέρκις (*Cercis s.*), και η εχεβέρια (*Echeveria r.*).

Στο τρίτο μέρος της εργασίας, τα βιομιμητικά φιλμ χρυσού που δημιουργήθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα προς εναπόθεση. Ο συνδυασμός βιομιμητικού υποστρώματος και υδρόφοβων υλικών εναπόθεσης, οδήγησε στην δημιουργία υπερ-υδρόφοβων εναποθέσεων για τις επικαλύψεις με μυριστικά άλατα του λανθανίου. Η μέγιστη γωνία επαφής ήταν 156° , επιδεικνύοντας υπερ-υδρόφοβη συμπεριφορά με μηδενική συνάφεια, μιμούμενη την συμπεριφορά αυτοκαθαρισμού των φύλλων του λωτού που παρατηρείται στην φύση («Lotus effect»). Επιπλέον, όλες οι εναποθέσεις λανθανίου ξεπέρασαν την γωνία επαφής των αρχικών βιολογικών δειγμάτων, υποδηλώνοντας ότι η χρήση βιομιμητικών υποστρωμάτων, προς βελτίωση της συμπεριφοράς των εναποθέσεων λανθανίου από υδρόφοβη σε υπερ-υδρόφοβη, ήταν επιτυχής.

Όσον αφορά τις εναποθέσεις μυριστικών αλάτων του μαγγανίου, αυτές παρουσίασαν διάφορες και ελεγχόμενες ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να ρυθμιστούν ανάλογα με τις παραμέτρους εναπόθεσης, τον τύπο και την τραχύτητα του υποστρώματος. Οι ιδιότητες που είναι δυνατόν να ελεγχθούν και να οδηγήσουν σε επιθυμητά αποτελέσματα μέσω μεταβολής των πειραματικών παραμέτρων είναι η γωνία επαφής, η συνάφεια, το ποσοστό κάλυψης του υποστρώματος και ο τύπος των δομών που αναπτύσσονται στην επιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα, προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

Πρώτον, η συνάφεια μεταξύ υλικού επικάλυψης και νερού ελέγχεται κυρίως από το επιβαλλόμενο δυναμικό. Μεγάλη συνάφεια, η οποία υποδηλώνει ίδια συμπεριφορά με τα πέταλα των ρόδων («Rose effect»), προκύπτει για μεγάλη τιμή τάσης (30 V) και μπορεί να ελεγχθεί περαιτέρω με ρύθμιση του χρόνου εναπόθεσης. Σε περιπτώσεις που είναι επιθυμητό να υπάρχει χαμηλή συνάφεια, τότε προτείνεται χρήση μικρού χρόνου εναπόθεσης (5 λεπτά), σε μέτριες τιμές τάσης (~ 25 V), με την εναπόθεση να διεξάγεται πάνω σε βιομιμητικό υπόστρωμα.

Δεύτερον, το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από την επικάλυψη μυριστικών αλάτων του μαγγανίου ελέγχεται με συνεργατική δράση τάσης και χρόνου εναπόθεσης. Μεγάλη τιμή επιβαλλόμενου δυναμικού (30 V) οδηγεί σε πλήρη κάλυψη του υποστρώματος, ενώ μικρή τιμή του δυναμικού οδηγεί σε μερική μόνο κάλυψη αυτού.

Τρίτον, η μορφή των μικρο- και νανο- δομών που παράγονται στην επιφάνεια των υποστρωμάτων ελέγχεται από την διερχόμενη πυκνότητα ρεύματος, την έκλυση υδρογόνου, και τον τύπο του υποστρώματος. Συγκεκριμένα:

- Για δημιουργία νανοδομών με μορφή βελόνας συνιστάται η χρήση μεγάλης πυκνότητας ρεύματος ($>4\text{mA/cm}^2$), με έντονη έκλυση φυσαλίδων υδρογόνου.

- Για δημιουργία ιεραρχικών μικρο/νανο δομών, με μορφή σφαιρικών εξογκωμάτων, συνιστάται η χρήση μικρής, αλλά σταθερής πυκνότητας ρεύματος ($\sim 0.8 \text{ mA/cm}^2$), με αποφυγή έκλυσης αερίου υδρογόνου. Επιπλέον για καλύτερα αποτελέσματα και εμφανή ιεραρχική δόμηση, προτείνεται χρήση βιομιμητικού υποστρώματος.
- Τέλος για δημιουργία ιεραρχικών μικροδομών, με νανοδομές σε μορφή κορδέλας στην επιφάνειά τους, συνιστάται η χρήση αρχικά μέτριας, σταθερής πυκνότητας ρεύματος ($\sim 2 \text{ mA/cm}^2$) και έπειτα μείωση αυτής σε μικρότερες τιμές ($\sim 0.6 \text{ mA/cm}^2$), με μέτρια έκλυση φυσαλίδων υδρογόνου.

Τα παραπάνω συμπεράσματα προέκυψαν από την παρατήρηση της συμπεριφοράς ανάπτυξης των δομών ανάλογα με την τιμή της πυκνότητας ρεύματος. Πιο συγκεκριμένα, όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι πάνω από το μηδέν ($> 0.9 \text{ mA/cm}^2$), τότε η ανάπτυξη των κρυστάλλων της επικάλυψης ελέγχεται από την αντίδραση, και προτεραιότητα δίνεται στην πυρήνωση. Μόλις η πυκνότητα ρεύματος μειωθεί και προσεγγίσει το μηδέν ($< 0.1 \text{ mA/cm}^2$), τότε η ανάπτυξη ελέγχεται από την διάχυση, και η ανταγωνιστική ανάπτυξη των κρυστάλλων έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία μονοδιάστατων δομών. Παράλληλα, η απελευθέρωση του H_2 , που παρατηρείται κατά την διαδικασία της εναπόθεσης, συμβάλει ως τεχνητή ανάδευση, προωθώντας τον σχηματισμό μικρο/νανο δομών. Συνεπώς, για συγκεκριμένες τιμές πυκνότητας ρεύματος, η πυρήνωση και η ανταγωνιστική ανάπτυξη κρυστάλλων μπορούν να ελεγχθούν, οδηγώντας σε επιθυμητές επιφανειακές δομές, οι οποίες με την σειρά τους επηρεάζουν τη γωνία επαφής της επικάλυψης.

Τέλος για την επίτευξη βέλτιστων γωνιών επαφής προτείνεται εναπόθεση σε βιομιμητικό υπόστρωμα, καθώς η επιφανειακή του δόμηση βελτιώνει την υδροφοβικότητα, ενώ συνιστάται επίσης επιβολή μέτριου δυναμικού ($\sim 20 \text{ V}$) για καλύτερη κάλυψη της επιφάνειας, καθώς και μεγάλη διερχόμενη πυκνότητα ρεύματος για εντονότερη έκλυση υδρογόνου, η οποία με την σειρά της οδηγεί σε καλύτερη ανάδευση και ανάπτυξη των νανοδομών, και συνεπώς σε βελτιωμένη υδρόφοβη συμπεριφορά.

Από τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι είναι δυνατό να παραχθούν δοκίμια με επιθυμητές ιδιότητες ή συνδυασμό επιθυμητών ιδιοτήτων, όπως για παράδειγμα δημιουργία επικάλυψης μυριστικών αλάτων του μαγγανίου με μεγάλη υδροφοβικότητα και παράλληλα μεγάλη συνάφεια.

Από τους χαρακτηρισμούς μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων διαπιστώθηκε η εμφανής ύπαρξη μικρο/νανο δομών και για τα δύο αποτιθέμενα υλικά, οι οποίες γίνονταν πιο διακριτές όταν η εναπόθεση των επικαλύψεων πραγματοποιούνταν σε βιομιμητικά υποστρώματα. Επιπλέον με υπολογισμό του συντελεστή τραχύτητας και χρήση της εξίσωσης Cassie-Baxter,

επιβεβαιώθηκε η επικράτηση του μοντέλου Cassie-Baxter και η ύπαρξη ετερογενούς διαβροχής για την πλειοψηφία των επικαλύψεων (54).

Επιπλέον, με την παρούσα μελέτη διαπιστώθηκε ότι όσο πιο υδρόφοβη είναι η συμπεριφορά της αρχικής βιολογικής επιφάνειας (π.χ. επιφάνεια φυτών), τόσο καλύτερη είναι η γωνία επαφής που θα προκύψει έπειτα από εφαρμογή μίας εναπόθεσης πάνω σε ένα βιομιμητικό υποστρώμα, το οποίο μιμείται την αρχική βιολογική επιφάνεια αυτή.

Κλείνοντας, και τα δύο μυριστικά άλατα που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των επικαλύψεων έδειξαν καλή σταθερότητα έπειτα από ατμοσφαιρική έκθεση τους για ένα διάστημα 6 μηνών, τόσο όταν η εναπόθεσή τους γινόταν σε υποστρώματα χαλκού, όσο και σε βιομιμητικά υποστρώματα χρυσού. Οι αντίστοιχες γωνίες επαφής των δοκιμών μεταβλήθηκαν ελάχιστα μετά το πέρας των 6 μηνών, δείχνοντας ότι τα δύο υλικά παρουσιάζουν έναν ικανοποιητικό χρόνο ζωής. Τέλος, βελτίωση της υδρόφοβης συμπεριφοράς και μείωση της διαβροχής παρατηρήθηκε και με χρήση νικελίου ως υλικού εναπόθεσης πάνω σε βιομιμητικά υποστρώματα, υποδεικνύοντας ότι ακόμα και ένα εγγενές υδρόφιλο υλικό μπορεί να τροποποιηθεί, ώστε η διαβροχή της επιφάνειάς του να μειωθεί, χωρίς την απαίτηση εφαρμογής κάποιας υδρόφοβης επικάλυψης στην επιφάνειά του.

Κλείνοντας, από τα αποτελέσματα διάβρωσης προέκυψε ότι η υδροφοβικότητα των υλικών ενισχύει την προστασία του υποστρώματος, παρέχοντας μία επιπλέον αντίσταση στην διάβρωση, και για τα δύο υλικά εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκαν.

16.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Στις μελλοντικές προκλήσεις της συγκεκριμένης μελέτης περιλαμβάνεται η εξέλιξη και περαιτέρω βελτιστοποίηση των βιομιμητικών υποστρωμάτων. Σημαντική παράμετρος για την διεξαγωγή των πειραμάτων αποτελεί το πάχος του βιομιμητικού στρώματος χρυσού, καθώς είναι αυτό που υπαγορεύει και περιορίζει τα όρια των πειραματικών συνθηκών που μπορούν να εφαρμοστούν. Για τον λόγο αυτό, θα μπορούσε αρχικά να μελετηθεί ένας τρόπος περαιτέρω αύξησης του πάχους των βιομιμητικών υποστρωμάτων. Προτάσεις για επίτευξη του συγκεκριμένου σκοπού είναι η αύξηση του χρόνου επιχρύσωσης, οδηγώντας έτσι στην δημιουργία ενός πιο ανθεκτικού φιλμ. Εναλλακτική πρόταση αποτελεί η αύξηση του πάχους μέσω εναπόθεσης μετάλλων, όπως χαλκού ή νικελίου, ή η χρήση διαφορετικών στόχων μετάλλων sputtering αντί της επιχρύσωσης, όπως στόχος χαλκού, νικελίου ή σιδήρου.

Εναλλακτικά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν άλλες μέθοδοι αναπαραγωγής της επιφανειακής δομής των βιολογικών δειγμάτων, πέραν της επιχρύσωσης.

Η εναλλακτική μέθοδος που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία ήταν η αντικατάσταση του διαλύματος αποτύπωσης οξικής κυτταρίνης/ακετόνης από ένα αγώγιμο σπρέι άνθρακα, με μετέπειτα επινικέλωση, προς παραγωγή βιομιμητικού υποστρώματος νικελίου. Παρόλα αυτά το εναλλακτικό βιομιμητικό υπόστρωμα δεν χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω, λόγω παρουσίας μεγάλου πορώδους. Προτείνεται συνεπώς να μελετηθεί περαιτέρω η εναλλακτική μέθοδος αυτή, καθώς η βελτίωσή της και η εξάλειψη του πορώδους θα καταστήσει το βιομιμητικό υπόστρωμα νικελίου ικανό προς εναπόθεση υδρόφοβων επικαλύψεων. Με την σειρά του αυτό οδηγεί στην δυνατότητα μελέτης της συμπεριφοράς του βιομιμητικού υποστρώματος κατά της διάβρωσης, κάτι που δεν ήταν εφικτό στην παρούσα εργασία, καθώς τα βιομιμητικά υποστρώματα ήταν από χρυσό. Μία τέτοια μελέτη μπορεί ενδεχομένως να οδηγήσει σε αποτελέσματα με ενδιαφέρον όσον αφορά την βελτίωση της συμπεριφοράς του μεταλλικού, βιομιμητικού υποστρώματος κατά της διάβρωσης.

Μία επιτυχής δημιουργία πιο ανθεκτικών βιομιμητικών υποστρωμάτων με τις εναλλακτικές που προτάθηκαν προηγουμένως, ή με χρήση άλλων εναλλακτικών που δεν έχουν αναφερθεί, θα καταστήσει δυνατή την εφαρμογή των βέλτιστων συνθηκών εναπόθεσης, βελτιώνοντας έτσι περαιτέρω τις γωνίες επαφής και τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

Τέλος θα παρουσίαζε ενδιαφέρον να μελετηθούν οι τριβολογικές ιδιότητες των επικαλύψεων, ή ακόμα και οι τριβολογικές ιδιότητες των ίδιων των βιομιμητικών υποστρωμάτων, σε σύγκριση με τα μη βιομιμητικά υποστρώματα. Από την παρούσα εργασία προέκυψε ότι μία ήπια θερμική επεξεργασία των εναποθέσεων που χρησιμοποιήθηκαν οδηγεί σε καλύτερη πρόσδεσή τους με το υπόστρωμα και βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Συνεπώς κρίνεται ενδιαφέρον για μελλοντική μελέτη να εξεταστούν οι τριβολογικές και μηχανικές ιδιότητες των επικαλύψεων μετά από μία τέτοια θερμική επεξεργασία.

V. Βιβλιογραφία

1. H. Teisala, M. Tuominen, J. Kuusipalo, *Adv. Mater. Interfaces* 1 (2014) 1–20.
2. M. Ruan, W. Li, B. Wang, B. Deng, F. Ma, Z. Yu, *Preparation, Langmuir* 29 (2013) 8482–8491.
3. L. Cao, A.K. Jones, V.K. Sikka, J. Wu, D. Gao, *Langmuir* 25 (2009) 12444–12448.
4. A. Kim, C. Lee, H. Kim, J. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 7206–7213.
5. Y. Zhang, F. Feyrabend, S. Tang, J. Hu, X. Lu, C. Blawert, T. Lin, *Materials Science and Engineering C* 78 (2017) 405–412.
6. Y. Noda, M. Hanafusa, A. Yamamoto, M. Ijuin, M. Hori, T. Osumi, T. Suzuki, I. Kanno, H. Kotera, *Sensors and Actuators B* 171–172 (2012) 1321–1326.
7. K. Ellinas, A. Tserepi, E. Gogolides, *Microfluid Nanofluid* 17 (2014) 489–498.
8. E. Gogolides, K. Ellinas, A. Tserepi, *Microelectronic Engineering* 132 (2015) 135–155.
9. B. Bhushan, Y. C. Jung, *Progress in Material Science* 56 (2011) 1–108.
10. X. Wang, B. Ding, J. Yu, M. Wang, *Nano Today* 6 (2011) 510–530.
11. M. Liu, Y. Zheng, J. Zhai, L. Jiang, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 368–377.
12. L. Feng, Z. Zhang, Z. Mai, Y. Ma, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2012–2014.
13. Z. G. Guo, W. M. Liu, B. L. Su, *J. Colloid Interface Sci.* 353 (2011) 335–355.
14. B. Zhang, J. Li, X. Zhao, X. Hu, L. Yang, N. Wang, Y. Li, B. Hou, *Chemical Engineering Journal* 306 (2016) 441–451.
15. B. Akhavan, K. Jarvis, P. Majewski, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 8563–8571.
16. Arie Ben-Naim, *Hydrophobic Interactions*, Plenum Press, New York, 1980.
17. W. Barthlott, C. Neinhuis, *Purity Planta* 202 (1997) 1–8.
18. Z. Guo, W. Liu, *Plant Science* 172 (2007) 1103–1112.
19. Y. Wang, J. Yang, X. Guo, Q. Zhang, J. Wang, J. Ding, N. Yuan, *Friction* 2(3) (2014) 287–294.
20. M. Shafiei, A. T. Alpas, *Applied Surface Science* 256 (2009) 710–719.
21. Z. Chen, L. Hao, C. Chen, *Colloid Surface A* 401 (2012) 1–7.
22. Z. Chen, F. Li, L. Hao, A. Chen, Y. Kong, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1395–1398.

23. Y. Wang, Y. Mo, M. Zhu, M. Bai, *Surface & Coatings Technology* 203 (2008) 137–141.
24. M. Shafiei, A. T. Alpas, *Materials Science and Engineering C* 28 (2008) 1340–1346.
25. N.J. Shirtcliffe, G. McHale, M.I. Newton, C.C. Perry, *Langmuir* 19 (2003) 5626.
26. B. Mahltig, H. Böttcher, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 27 (2003) 43.
27. M. Hikita, K. Tanaka, T. Nakamura, T. Kajiyama, A. Takahara, *Langmuir* 21 (2005) 7299.
28. L. Gao, T.J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 9052.
29. M. Ma, R.M. Hill, J.L. Lowery, S.V. Fridrikh, G.C. Rutledge, *Langmuir* 21 (2005) 5549.
30. T. Ogawa, B. Ding, Y. Sone, S. Shiratori, *Nanotechnology* 18 (2007) 165607.
31. D. Öner, T.J. McCarthy, *Langmuir* 16 (2000) 7777.
32. L. Gao, T.J. McCarthy, *Langmuir* 22 (2006) 2966.
33. W. Chen, A.Y. Fadeev, M.C. Hsieh, D. Öner, J. Youngblood, T.J. McCarthy, *Langmuir* 15 (1999) 3395.
34. S.R. Coulson, I. Woodward, J.P.S. Badyal, S.A. Brewer, C.J. Willis, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8836.
35. A.D. Tserepi, M.-E. Vlachopoulou, E. Gogolides, *Nanotechnology* 17 (2006) 3977.
36. C. T. Hsieh, J. M. Chen, R. R. Kuo, T. S. Lin, C. F. Wu, *Appl. Surf. Sci.* 240 (2005) 318.
37. E. Chibowski, L. Hołysz, K. Terpilowski, M. Jurak, *Colloids Surf. A* 291 (2006) 181.
38. M.Y. Yüce, A.L. Demirel, F. Menzel, *Langmuir* 21 (2005) 5073.
39. P.N. Manoudis, I. Karapanagiotis, A. Tsakalof, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou, *Langmuir* 24 (2008) 11225.
40. V. Zorba, E. Stratakis, M. Barberoglou, E. Spanakis, P. Tzanetakos, S.H. Anastasiadis, C. Fotakis, *Adv. Mater.* 20 (2008) 4049.
41. V. Zorba, E. Stratakis, M. Barberoglou, E. Spanakis, P. Tzanetakos, C. Fotakis, *Appl. Phys. A* 93 (2008) 819.
42. . Zhou, H.F. Yang, B.J. Li, J. Dai, J.K. Di, E.L. Zhao, L. Cai, *Appl. Phys. A* (2008).
43. J.M. Xi, L. Feng, L. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 053102.
44. R. Qiu, P. Wang, D. Zhang, J.J. Wu, *Colloids Surf. A* 377 (2011) 144–149.
45. S.Y. Huang, Y.W. Hu, W. Pan, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 3872–3876.
46. I. Zhitomirsky, *Adv. Colloid Interface Sci.* 97 (2002) 279–317.

47. W. Simka, D. Puszczuk, G. Nawrat, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 5307–5319.
48. Garrett, Reginald, Grisham, Charles, *Biochemistry*. Cengage Learning (2012) 31–35.
49. TP. Silverstein, *Journal of Chemical Education* 75 (1998) 116–346.
50. S. Wang, L. Jiang, *Advanced Materials*. 19 (2007) 3423–3424.
51. Y. Y. Yan, N. Gao, W. Barthlott, *Advances in Colloid and Interface Science* 169 (2011) 80–105.
52. NA. Patankar, *Langmuir* 20 (2004) 8209–13.
53. RN. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988–994.
54. ABD. Cassie, S. Baxter, *Trans Faraday Soc* 40 (1944) 0546–50.
55. A. Lafuma, D. Quere, *Nat. Mater.* 2 (2003) 457.
56. J.H. Snoeijer, B. Andreotti, *Phys. Fluids* 20 (2008) 057101.
57. L. Yin, H. Zhang, Y. Li, Y. Wang, R. Zhang, W. Chen, X. Liu, *Applied Surface Science* 380 (2016) 40–46.
58. H. Sawada, Y. Suto, T. Saito, Y. Oikawa, K. Yamashita, S. Yamada, M. Sugiya, J. Suzuki, *Polymers* 9(3) (2017) 92.
59. T. Young, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 95 (1805) 65.
60. RN. Wenzel, *J Phys Colloid Chem* 53 (1949) 1466.
61. P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Capillarity and wetting phenomena*, Springer Verlag, New York, 2004.
62. R. Blossey, *Nat Mater* 2 (2003) 301–6.
63. D. Quere, *Rep Prog Phys* 68 (2005) 2495–532.
64. S. Herminghaus, *Europhys Lett* 52 (2000) 165–70.
65. K. Koch, B. Bhushan, W. Barthlott, *Soft Matter* 4 (2008) 1943–63.
66. YL. Zhang, S. Sundararajan, *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 18 (3) (2008) 035024.
67. CW. Extrand, *Langmuir*. 21 (23) (2005) 10370–10374.
68. D. Oner, TJ. McCarthy, *Langmuir* 16 (2000) 7777–82.
69. CJ. Long, JF. Schumacher, *Langmuir* 25 (2009) 12982–9.
70. W. Chen, AY. Fadeev, MC. Hsieh, D. Oner, J. Youngblood, TJ. McCarthy, *Langmuir* 15 (1999) 3395–9.

71. JD. Wang, HS. Chen, T. Sui, A. Li, D.R. Chen, *Plant Sci* 176 (2009) 687–95.
72. RE. Johnson, RH. Dettre, *J. Phys. Chem.* 68 (7) (1964) 1744–1750.
73. J.F.V. Vincent, O.A. Bogatyreva, N. R. Bogatyrev, A. Bowyer, A.K. Pahl, *Journal of the Royal Society Interface* 3 (9) (2006).
74. WJP. Barnes, *Science* 318 (2007) 203–4.
75. M. Nosonovsky, B. Bhushan, *Nano Lett* 7 (2007) 2633–7.
76. B. He, NA. Patankar, J. Lee, *Langmuir* 19 (2003) 4999–5003.
77. SN. Gorb, *Philos Trans R Soc A-Math Phys Eng Sci* 366 (2008) 1557–74.
78. C.W. Peng, K.C. Chang, C.J. Wenig, M.C. Lai, C.H. Hsu, S.C. Hsu, Y.Y. Hsu, W.I. Hung, Y. Wie, J.M. Yeh, *Electrochimica Acta* 95 (2013) 192–199.
79. SM. Lee, TH. Kwon, *J Micromech Microeng* 17 (2007) 687–92.
80. Y. Kwon, N. Patankar, J. Choi, J. Lee, *Langmuir* 25 (2009) 6129–36.
81. MH. Chen, TH. Hsu, YJ. Chuang, FG. Tseng, *Appl Phys Lett* 95 (2009) 3.
82. A. Steinberger, C. Cottin-Bizonne, P. Kleimann, E. Charlaix, *Nat Mater* 6 (2007) 665–8.
83. TI. Kim, CH. Baek, KY. Suh, SM. Seo, HH. Lee, *Small* 4 (2008) 182–5.
84. YC. Jung, B. Bhushan, *Langmuir* 25 (2009) 9208–18.
85. M. Reyssat, D. Quere, *J Phys Chem B* 2009 και 113:3906–9.
86. B. He, J. Lee, NA. Patankar, *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp* 248 (2004) 101–4.
87. P. Joseph, P. Tabeling, *Phys Rev E* 71 (2005) 4.
88. J. Ou, GR. Moss, JP. Rothstein, *Phys Rev E* 76 (2007) 10.
89. YC. Jung, B. Bhushan, *ACS Nano* 3 (2009) 4155–63.
90. YW. Choi, JE. Han, S. Lee, D. Sohn, *Macromol Res* 8 (2009) 821–4.
91. TS. Wong, APH. Huang, CM. Ho, *Langmuir* 25 (2009) 6599–603.
92. JZ. Wang, ZH. Zheng, HW. Li, WTS. Huck, H. Sirringhaus, *Nat Mater* 3 (2004) 171–6.
93. R. Furstner, W. Barthlott, C. Neinhuis, P. Walzel, *Langmuir* 21 (2005) 956–61.
94. XM. Zhang, JH. Zhang, ZY. Ren, X. Li, X. Zhang, DF. Zhu, *Langmuir* 25 (2009) 7375–82.

95. WL. Song, DD. Veiga, CA. Custodio, JF. Mano, *Adv Mater* 21 (2009) 1830.
96. SJ. Hwang, DJ. Oh, PG. Jung, SM. Lee, JS. Go, JH. Kim, *J Micromech Microeng* 19 (2009).
97. CWJ. Berendsen, M. Skeren, D. Najdek, F. Cerny, *Appl Surf Sci* 255 (2009) 9305–10.
98. YY. Ji, SS. Kim, OP. Kwon, SH. Lee, *Appl Surf Sci* 255 (2009) 4575–8.
99. SM. Lee, DJ. Oh, ID. Jung, KM. Bae, PG. Jung, KH. Chung, *Int J Precis Eng Manuf* 10 (2009) 161–6.
100. D. Byun, Y. Lee, SBQ. Tran, VD. Nugyen, S. Kim, B. Park, *Appl Phys Lett* 92 (2008).
101. B. Balu, V. Breedveld, DW. Hess, *Langmuir* 24 (2008) 4785–90.
102. H. Chen, ZQ. Yuan, JD. Zhang, YJ. Liu, K. Li, DJ. Zhao, *J Porous Mat* 16 (2009) 447–51.
103. Neinhuis C, W. Barthlott, *Ann Bot* 79 (1997) 667–77.
104. K. Koch, B. Bhushan, W. Barthlott, *Prog Mater Sci* 54 (2009) 137–78.
105. L. Feng, YA. Zhang, JM. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia, *Langmuir* 24 (2008) 4114–9.
106. W.K. Wang, M.L. Zheng, W.Q. Chen, F. Jin, Y.Y. Cao, Z.S. Zhao, X.M. Duan, *Langmuir* 27 (2011) 3249.
107. B. Bhushan, E. K. Her, *Langmuir* 26 (2010) 8207.
108. J. Lin, Y. Cai, X. Wang, B. Ding, J. Yu, M. Wang, *Nanoscale* 3 (2011) 1258.
109. Z. X. Jiang, L. Geng, Y. D. Huang, S. A. Guan, W. Dong, Z. Y. Ma, *J. Colloid Interface Sci.* 354 (2011) 866.
110. A. J. W. Schulte, D. M. Droste, K. Koch, W. Barthlott, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2 (2011) 228.
111. HJ. Gao, X. Wang, HM. Yao, S. Gorb, E. Arzt, *Mech Mater* 37 (2005) 275–85.
112. K. Liu, J. Du, J. Wu, L. Jiang, *Nanoscale* 4 (2012) 768.
113. XJ. Feng, L. Jiang, *Adv Mater* 18 (2006) 3063–78.
114. XF. Gao, L. Jiang, *Nature* 432 (2004) 36.
115. P. Ditsche-Kuru, E. S. Schneider, J.E. Melskotte, M. Brede, A. Leder, W. Barthlott, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2 (2011) 137.
116. Y. Fang, G. Sun, Q. Cong, GH. Chen, LQ. Ren, *J Bionic Eng* 5 (2008) 127–33.
117. XF. Gao, L. Jiang, *Nature* 432 (2004) 36.
118. D. Byun, J. Hong, JH. Ko, Saputra, YJ. Lee, HC. Park, *J Bionic Eng* 6 (2009) 63–70.

119. E. P. Ivanova, J. Hasan, H. K. Webb, V. K. Truong, G. S. Watson, J. A. Watson, V. A. Baulin, S. Pogodin, J. Y. Wang, M. J. Tobin, C. Loebbe, R. J. Crawford, *Small* 8 (2012) 2489.
120. N. J. Shirtcliffe, G. McHale, M. I. Newton, *Langmuir* 25 (2009) 14121.
121. G. Zhang, J. Zhang, G. Xie, Z. Liu, H. Shao, *Small* 2 (2006) 1440.
122. G. S. Watson, B. W. Cribb, J. A. Watson, *ACS Nano* 4 (2010) 129.
123. W.L. Min, B. Jiang, P. Jiang, *Adv. Mater.* 20 (2008) 3914.
124. X. Gao, X. Yan, X. Yao, L. Xu, K. Zhang, J. Zhang, B. Yang, L. Jiang, *Adv. Mater.* 19 (2007) 2213.
125. B. G. Park, W. Lee, J. S. Kim, K. B. Lee, *Colloids Surf., A* 370 (2010) 15.
126. D. E. Weibel, A. F. Michels, A. F. Feil, L. Amaral, S. R. Teixeira, F. Horowitz, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 13219.
127. S. Khorsand, K. Raeissi, F. Ashrafizadeh, *Applied Surface Science* 305 (2014) 498–505.
128. M. Nosonovsky, B. Bhushan, *Microsyst. Technol.* 11 (2005) 535–549.
129. A. Marmur, *Langmuir* 19 (2003) 8343–8348.
130. G.F. Vander Voort, *ASM Handbook, Metallography and Microstructures* 9, ASM International, 281-293, 2004.
131. J. Swain, *Surface World* (2010) 30-34.
132. *New England Electropolishing, Brochure*, 2017.
133. T. Darmanin, E. T. de Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, *Adv. Mater.* 25 (2013), 1378–1394.
134. P. Taranekar, Q. Qiao, H. Jiang, I. Ghiviriga, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8958.
135. T. Darmanin, H. Bellanger, F. Guittard, P. Lisboa, M. Zurn, P. Colpo, D. Gilliland, F. Rossi, *RSC Adv.* 2 (2012) 1033.
136. S. Guo, L. Wang, E. Wang, *Chem. Commun.* 30 (2007) 3163.
137. Y. Li, G. Shi, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 23787.
138. H.X. Ren, X.J. Huang, O. Yarimaga, Y.K. Choi, N. Gu, *J. Colloid Interface Sci.* 334 (2009) 103.
139. C. Gu, T-Y. Zhang, *Langmuir* 24 (2008) 12010.
140. L. Wang, S. Guo, S. Dong, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 655.

141. C. Badre, P. Dubot, D. Lincot, T. Pauporte, M. Turmine, J. Colloid Interface Sci. 316 (2007) 233.
142. T. Pauporte, G. Bataille, L. Joulaud, F. J. Vermersch, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 194.
143. R. Qiu, P. Wang, D. Zhang, J. Wu, Colloids Surf., A 377 (2011) 144.
144. R. Qiu, D. Zhang, P. Wang, X. L. Zhang, Y. S. Kang, Electrochim. Acta 58 (2011) 699.
145. S. Huang, Y. Hu, W. Pan, Surf. Coat. Technol. 205 (2011) 3872.
146. R. Qiu, P. Wang, D. Zhang, J.J. Wu, Colloids Surf. A 377 (2011) 144–149.
147. S.H. Liang, T. Yu, D.P. Liu, W.X. Wang, Y.P. Wang, X.F. Han, J. Appl. Phys. 109 (2011) 07C115.
148. S.X. Wen, J.A. Szpunar, Electrochim. Acta 50 (2005) 2393–2399.
149. B. Lim, Y.N. Xia, Angew. Chem. Int. Ed. 50 (2011) 76–85.
150. S. Cherevko, X.L. Xing, C.H. Chung, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 8054–8061.
151. YF. Shen, JB. Wang, U. Kuhlmann, P. Hildebrandt, K. Ariga, H. Mohwald, Chem-Eur J 15 (2009) 2763–7.
152. CH. Xue, ST. Jia, J. Zhang, LQ. Tian, Thin Solid Films 517 (2009) 4593–8.
153. A.F. Stalder, T. Melchior, M. Müller, D. Sage, T. Blu, M. Unser, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 364(1-3) (2010) 72-81.
154. Q. Yu, Z. Zend, W. Zhao, M. Li, X. Wu, Q. Xue, Colloids and Surfaces A: Physiochem. Eng. Aspects 427 (2013) 1–6.
155. H. Teisala, M. Tuominen, J. Kuusipalo, Adv. Mater. Interfaces 1 (2014) 1–20.
156. BN. Aryeh, Hydrophobic Interaction Plenum Press, New York, 1980.
157. B. Akhavan, K. Jarvis, P. Majewski, ACS Appl. Mater. Interfaces. 5 (17) (2013) 8563–8571.

VI. Δημοσιεύσεις

Από την παρούσα εργασία προέκυψαν δύο παρουσιάσεις σε επιστημονικά συνέδρια. Συγκεκριμένα:

- Κ. Χ. Τόπκα, Α. Καραντώνης.
Ηλεκτροχημική σύνθεση βιομιμητικών μικρο-νανο δομημένων υπερυδρόφοβων υμενίων.
Προφορική παρουσίαση στο πλαίσιο του 11^{ου} Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, που πραγματοποιήθηκε στην Θεσσαλονίκη μεταξύ 25 και 27/05/2017.
- Α. Καραντώνης.
Mechanism and properties of anodic and cathodic electrochemical fabrication of hydrophobic surfaces.
Προφορική παρουσίαση στο πλαίσιο του 2nd COST Workshop, framework of COST Action MP1407, „e-Minds, European Cooperation in Science and Technology“, που πραγματοποιήθηκε στην Αθήνα, μεταξύ 12 και 14/10/2016.

Από την παρούσα εργασία έχει προκύψει επιπλέον ένα paper, το οποίο έχει εγκριθεί για δημοσίευση. Συγκεκριμένα:

- Κ. C. Topka, A. Karantonis
Electrochemical synthesis of biomimetic micro-nano structured super-hydrophobic thin films
Το paper έχει εγκριθεί για δημοσίευση σε ειδικό τεύχος του περιοδικού Materials Today: Proceedings, που θα εκδοθεί μέχρι τον Οκτώβριο του 2017.