

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων

Σχεδιασμός υπερυδρόφοβων επιφανειών μέσω συστηματικού χαρακτηρισμού της μακροζωίας και θερμοδυναμικής σταθερότητας τους

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Λαμπράκου Ζωή

Επιβλέπων: Α. Παπαθανασίου,

Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

AOHNA, 2018

'God made solids, but surfaces were the work of devil'

Wolfgang Pauli

Ευχαριστίες

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή κ.Α.Παπαθανασίου για την ανάθεση της εργασίας, καθώς και για την εξαιρετική συνεργασία και την εμπιστοσύνη του όλο αυτό το διάστημα. Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τον Διδάκτορα Ν. Χαμάκο για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του και για τον χρόνο που μου αφιέρωσε. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω το προσωπικό της Μονάδας Ηλ. Μηχανικής για το γόνιμο κλίμα συνεργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Ν. Κεχαγιά από το Καταλανικό Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας της Βαρκελώνης (Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology ICN2) για την εξαιρετικά γόνιμη συνεργασία μας στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής. Η συνεισφορά του ήταν καταλυτική για την ολοκλήρωση της εργασίας.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ την μητέρα μου που όλα αυτά τα χρόνια στέκεται δίπλα μου και με βοηθάει να πραγματοποιήσω τα όνειρά μου.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η σχεδίαση και ο χαρακτηρισμός νέων υπερυδρόφοβων επιφανειών οι οποίες κατασκευάζονται με οικονομικές τεχνικές και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές, όπως η ανάπτυξη νέων επικαλύψεων στον τομέα της ναυτιλίας αλλά και την χρήση τους στο τομέα της μιρκορευστομηχανικής. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές τεχνικές για την κατασκευή υπερυδρόφοβων δειγμάτων τα οποία μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Στην πρώτη περίπτωση τα δείγματα προήλθαν από την εγχάραξη του υλικού Teflon με μια δέσμη laser είτε μόνο προς την μια διεύθυνση είτε και οριζόντια και κάθετα. Οι παραγόμενες επιφάνειες εμφανίζουν τυχαία τραχύτητα με δομή "σπόγγου". Από την μέτρηση της γωνίας επαφής, της γωνίας δηλαδή που σχηματίζει η σταγόνα με την επιφάνεια στο σημείο όπου βρίσκονται σε επαφή οι τρείς φάσεις (στερεό-υγρό, υγρόαέριο), και της γωνίας κύλισης, της ελάχιστης κλίσης την οποία πρέπει να έχει η επιφάνεια ώστε να κυλίσει μια σταγόνα νερού, αποδείχθηκε η υπερυδρόφοβη συμπεριφορά και των δύο επιφανειών με την επιφάνεια η οποία είχε εγχαραχτεί και ως προς τις δύο διευθύνσεις να εμφανίζει γωνία επαφής 142° και γωνία κύλισης 9-10° ενώ η επιφάνεια η οποία έχει εγχαρακτεί μόνο ως προς την μια διεύθυνση εμφανίζει γωνία επαφής ίση με 147° και γωνία κύλισης μικρότερη από 5°. Στη συνέχεια και στις δύο επιφάνειες μετρήθηκε ο παγιδευμένος αέρας που συγκρατείται όταν η επιφάνεια βυθίζεται σε υδατικό λουτρό και συγκρίθηκε ο απαιτούμενος χρόνος αποδέσμευσης του αέρα από την επιφάνεια όταν αύτη είναι κάτω από την επιφάνεια του νερού. Μια επιφάνεια η οποία μπορεί να συγκρατήσει ένα στρώμα αέρα μπορεί να βρει εφαρμογή σε κλάδους όπως η ναυτιλία. Μια τέτοια επιφάνεια λοιπόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως επικάλυψη στα ύφαλα των πλοίων και το συγκρατούμενο στρώμα αέρα να λειτουργήσει ως λιπαντικό μέσο για την μείωση της τριβής κατά την πλεύση. Στις δύο επιφάνειες που κατασκευάστηκαν υπολογίστηκε ότι συγκρατείται η ίδια ποσότητα αέρα περίπου 10 μL αλλά υπήρχε σημαντική απόκλιση στον απαιτούμενο χρόνο που χρειάστηκε για να φύγει ο παγιδευμένος αέρας. Για την επιφάνεια η οποία είχε εγχαραχτεί και ως προς τις δύο

διευθύνσεις ο απαιτούμενος χρόνος για να φύγει ο παγιδευμένος αέρας βρέθηκε ότι είναι περίπου 8 ώρες ενώ για την επιφάνεια η οποία έχει εγχαρακτεί μόνο ως προς την μια διεύθυνση χρειάστηκε σχεδόν μια μέρα.

Η δεύτερη κατηγορία δειγμάτων κατασκευάστηκε με την τεχνική της φωτολιθογραφίας (UV-NIL). Με την χρήση διαφορετικών μασκών παρήχθησαν δείγματα με διάφορες δομές καθώς και συνδυασμός αυτών. Σε όλα τα δείγματα μετρήθηκε η γωνία επαφής και η γωνία κύλισης. Στις δομές που εμφάνισαν την μεγαλύτερη γωνία επαφής και την μικρότερη γωνία κύλισης έγινε προσπάθεια αναπαραγωγής τους σε συνήθη πολυμερή υλικά και διαπιστώθηκε η ανάγκη χρήσης υλικών τα οποία εμφανίζουν υψηλή γωνία επαφής όταν η επιφάνειά τους είναι επίπεδη (γωνία Young) για την παραγωγή υπερυδρόφοβων επιφανειών. Στην συνέχεια επιλέχθηκαν τα δείγματα με την μικρότερη υστέρηση στη γωνία επαφής και υποβλήθηκαν σε πειράματα ηλεκτροδιαβροχής όπου ελέγχεται η μερική διαβροχή των επιφανειών από αγώγιμες σταγόνες . Αν και τα δείγματα εμφάνιζαν χαμηλή υστέρηση στη γωνία επαφής η μεταβολή της γωνίας επαφής με την εφαρμογή δυναμικού δεν ήταν ομαλή. Ωστόσο το δείγμα του πολυπροπυλενίου με δομές BS+pillars 10/10 έδωσε εκτός από ομαλή αλλαγή στην γωνία επαφής και την εμφάνιση της αντιστρεπτότητας του φαινομένου της ηλεκτροδιαβροχής.

Abstract

The purpose of this diploma thesis is the design and characterization of cutting edge superhydrophobic surfaces, which will be constructed at the lowest possible cost and will find industrial applications such as coatings in the field of shipping or in the field of microfluidics. With that in mind, two different designing techniques were used to prepare the samples that were studied in this thesis.

In the first case the samples were created by etching the Teflon material with a laser beam either in one direction or both horizontally and vertically. The resulting surfaces present with random roughness following a "sponge-like" structure. By measuring the contact angle, i.e. the angle that a droplet forms with the surface when the three phases (solid-liquid, liquid-gas) are on contact, and the tilt angle, i.e. the minimum tilt the surface must have in order for a drop of water to roll on the surface, the superhydrophobic behavior of both samples was demonstrated with the sample that had been engraved in both directions, having a contact angle of 142° and a tilt angle of 9-10° while the sample that was engraved only in one direction, shows a contact angle of 147° and a tilt angle of less than 5°. Moreover, the trapped air that is retained when the surface was submerged in an aqueous bath was measured in both samples and the required time of release of air from the surface when the surface is below the surface of water was compared. A surface that can retain a layer of air can found applications in the field of shipping as a coating surface in the hulls of ships on which the retained air will act as a lubricant reducing the friction during navigation. While in both samples it was calculated that the same amount of air was retained, about 10µL, on the surface engraved in both directions the time required to leave the trapped air was found to be about 8 hours whereas on the surface engraved in only one direction it took almost one day.

The second sample class was constructed using the photolithography technique (UV-NIL). With the use of different masks, samples were produced with various structures as well as a combination of these structures. The contact angle and the tilt angle were measured in all samples. The structures with the highest contact angle and the lowest tilt angle were tried to be replicated in standard polymeric materials and the need to use

materials with high Young angle, i.e. the contact angle when their surface is level, for the production of superhydrophobic surfaces was found. The samples with the lowest contact angle hysteresis were then selected and subjected to electro-wetting experiments where the partial wetting of the surfaces produced by conductive drops was checked. Although the samples exhibited a low contact angle hysteresis, the change in contact angle with Voltage application was not smooth. However, in the sample of polypropylene with BS + pillars 10/10 structures, apart from smooth change in the contact angle, the reversible phenomenon was also presented.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη	5
Abstract	7
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	15
Κεφάλαιο 2: Εφαρμογές	19
Κεφάλαιο 2.1.: Μείωση αντίστασης στην τριβή και αντιρρυπαντική δράση	19
Κεφάλαιο 2.2.: Αισθητήρες, Μικροσυσκευές ,"Lab-on-a-chip" συσκευές	20
Κεφάλαιο 3: Θεωρητικό μέρος	23
Κεφάλαιο 3.1.: Διαβροχή	23
Κεφάλαιο 3.2.: Υπερυδροφοβικότητα	25
Κεφάλαιο 3.3.: Συγκράτηση στρώματος αέρα	31
Κεφάλαιο 3.4.: Ηλεκτροδιαβροχή (Electrowetting)	35
Κεφάλαιο 3.4.1.: Βασικές αρχές	35
Κεφάλαιο 3.4.2.: Αντιστρεπτότητα του φαινομένου της ηλεκτροδιαβροχής	37
Κεφάλαιο 4: Πειράματα	39
Κεφάλαιο 4.1.: Κατασκευή δειγμάτων	39
Κεφάλαιο 4.1.1.: Δείγματα κατεργασμένου Teflon [@]	39
Κεφάλαιο 4.1.2.: Δείγματα με ιεραρχημένες δομές και δομές μανητάρια	41
Κεφάλαιο 4.2.: Πειράματα μέτρησης γωνίας επαφής και γωνίας κύλισης	50
Κεφάλαιο 4.2.1.: Εξοπλισμός-Πειραματική διάταξη	50
Κεφάλαιο 4.2.2.: Μέτρηση στατικής γωνίας επαφής (WCA)	52
Κεφάλαιο 4.2.3.: Υπολογισμός γωνίας κύλισης	53
Κεφάλαιο 4.3.: Πειράματα παγιδευμένου αέρα	54
Κεφάλαιο 4.3.1.: Πείραμα με προπανόλη	54
Κεφάλαιο 4.3.2.: Συσχέτιση παγιδευμένου αέρα με τον χρόνο βύθισης	55
Κεφάλαιο 4.4.: Πειράματα ηλεκτροδιαβροχής (electrowetting)	57
Κεφάλαιο 5: Παρουσίαση και συζήτηση αποτελεσμάτων	59
Κεφάλαιο 5.1.: Πειράματα μέτρησης γωνίας επαφής και γωνίας κύλισης	59
Κεφάλαιο 5.2.: Πειράματα παγιδευμένου αέρα	73
Κεφάλαιο 5.2.1.: Πείραμα με προπανόλη	73

Κεφάλαιο 5.2.2.: Συσχέτιση παγιδευμένου αέρα με τον χρόνο βύθισης	.74
Κεφάλαιο 5.3.: Πειράματα ηλεκτροδιαβροχής	.76
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα	.87
Προοπτικές για μελλοντική έρευνα	.90
Παράρτημα	.92
Βιβλιογραφία	.95

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1: Κατηγοριοποίηση επιφανειών ανάλογα με την γωνία επαφής
Πίνακας 2: Αποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων Teflon60
Πίνακας 3: Περιγραφή μορφολογικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων που μελετήθηκαν62
Πίνακας 4: Αποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων τα οποία παρήχθησαν με την τεχνική της UV- λιθογραφίας χωρίς κάποια επικάλυψη63
Πίνακας 5: Σύγκριση θεωρητικά και πειραματικά υπολογιζόμενων γωνίων επαφής64
Πίνακας 6: Αποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων τα οποία παρήχθησαν με την τεχνική της UV- λιθογραφίας χωρίς κάποια επικάλυψη65
Πίνακας 7: Σύγκριση θεωρητικά και πειραματικά υπολογιζόμενων γωνίων επαφής66
Πίνακας 8: Σύγκριση αποτελεσμάτων για τις δομές Pillars 4/4 με βάση τις διαφορετικές επικαλύψεις και την αποτύπωση των δομών σε φιλμ πολυπροπυλενίου
Πίνακας 9: Σύγκριση αποτελεσμάτων για τις δομές Pillars 60/170/40 με βάση τις διαφορετικές επικαλύψεις
Πίνακας 10: Σύγκριση αποτελεσμάτων για τις δομές Squares 40/115/40 με βάση την διαφορά στην επιπλέον τραχύτητα και στην χρήση ή μη επικάλυψης σιλανίου
Πίνακας 11: Σύγκριση αποτελεσμάτων για τις δομές Pillars 10/10 με βάση την χρήση ή μη επικάλυψης καθώς και μελέτη της χρήσης επιπλέον τραχύτητας και μεταφοράς των δομών σε φιλμ κοινών πολυμερών

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση της κατάστασης διαβροχής Wenzel όπου μια σταγόνα υγρού διαβρέχει πλήρως τις δομές της επιφάνειας......26

Εικόνα 7: a)Επιφάνεια με τετράγωνες δομές με μήκος πλευράς D και μήκος χαρακτηριστικού μεγέθους L.. b) δομές ίδιου σχήματος όπου όμως και το μήκος της πλευράς αλλά και το χαρακτηριστικό μέγεθος έχουν μειωθεί στο μισό. c) το χαρακτηριστικό μέγεθος και το μήκος της πλευράς μειώθηκαν για άλλη μια φορά στο μισό.

Εικόνα 9: Τα τέσσερα διαφορετικά είδη του φυτού Salvinia που μελετήθηκαν από τους M.Mayser και W.Barthlott για να ελέγξουν την αντοχή τους κάτω από υψηλή πίεση (αριστερά: είκονα του φυτού, δεξιά: εικόνα SEM). (a) S.cucullata, (b) S.oblongifolia, (c) S.minima και (d) S.molesta.33

Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής της λιθογραφίας. a) θερμική	λιθογραφία b) UV
λιθογραφία [26]	42

Εικόνα 14: Σχηματική αναπράσταση της αντίστροφης λιθογραφίας (Reverse NIL)......43

Εικόνα 15: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της ηλεκτρολυτικής επίστρωσης.....47

Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτροδίου της καθόδου με εφαρμοσμένα
περιγράμματα για την κατασκευή μικρο και νανο-δομών με την μέθοδο της ηλεκτολυτικής
επίστρωσης48

Εικόνα 17: Το γωνιόμετρο Ramé-hart Goniometry/ Tensiometer 59051

Εικόνα 18: Ορισμός του επιπέδου επαφής (base line) της σταγόνας με την επιφάνεια (κόκκινη γραμμή). Η κλίση της γωνίας δίνεται από την κλίση της εφαπτομένης (πράσινη γραμμή) στα σημεία επαφής της base line με τα όρια της σταγόνας......52

Εικόνα 20: Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα της ηλεκτροδιαβροχής.

Εικόνα 21: Απεικόνιση της επιφάνειας Α1 όπως λήφθηκε από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο...59

Εικόνα 22: Απεικόνιση της επιφάνειας Β1 όπως λήφθηκε από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο...60

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Οι αλληλεπιδράσεις των ζώντων οργανισμών με το περιβάλλον τους σχετίζονται άμεσα από τις επιφάνειες στις οποίες αυτές λαμβάνουν χώρα. Όσο οι οργανισμοί εξελίσσονται οι επιφάνειες αυτές έχουν λάβει την βέλτιστη μορφή τους προκειμένου να προστατέψουν αποτελεσματικά από ακραίες μεταβολές του περιβάλλοντος τον εκάστοτε οργανισμό και να επιτελέσουν με μεγαλύτερη αποδοτικότητα τις λειτουργίες για τις οποίες είναι σχεδιασμένες. Η μελέτη και η ανάλυση ωστόσο των επιφανειών δεν ήταν εφικτή μέχρι και τα τέλη του 1960 όπου και αναπτύχθηκε μια νέα τεχνική αυτή της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης SEM [1].

Με την βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης SEM μελετήθηκαν μια σειρά από οργανισμούς και φυτά τα οποία παρουσίαζαν αξιοσημείωτες ιδιότητες ως προς την διαβροχή τους από το νερό λόγω των δομημένων επιφανειών τους, ανοίγοντας έτσι τον δρόμο στην κατασκευή νέων υπερυδρόφοβων επιφανειών. Μελετώντας την εξέλιξη των ειδών που εμφανίζουν υπερυδρόφοβες επιφάνειες μπορούν να διατυπωθούν αρκετοί λόγοι για τους οποίους ένα έντομο ή ένα φυτό επιλέγει να απομακρύνει το νερό. Ένας βασικός λόγος, για τον οποίο πολλά έντομα τα οποία ζουν κοντά σε υδάτινο περιβάλλον είναι καλυμμένα εξωτερικά με μια δομημένη επιφάνεια η οποία απομακρύνει τις σταγόνες του νερού είναι η επιπλέον προσθήκη βάρους. Κατά την προσκόλληση μικρών σταγόνων νερού σε ένα έντομο το συνολικό βάρος το οποίο πρέπει να υπερνικήσει για να μπορέσει να πετάξει αυξάνεται οδηγώντας έτσι στην απαίτηση κατανάλωσης μεγαλύτερων ποσών ενέργειας για να μπορέσει να κινηθεί [2]. Το δεύτερο πλεονέκτημα που προκύπτει από μια τέτοια δομημένη επιφάνεια είναι η ικανότητα αυτοκαθαρισμού. Το πιο γνωστό παράδειγμα αποτελεί το φύλλο του Ινδικού λωτού (Nelumbo munifera ή lotus) το οποίο είναι γνωστό από την Ασιατική παράδοση για την ικανότητα αυτοκαθαρισμού του. Η μελέτη του Barthlott και του Neinhuis, οι οποίοι απεικόνισαν τα φύλλα του λωτού με την βοήθεια της SEM, αποκάλυψε την ύπαρξη ωοειδών κέρινων κρυστάλλων στην επιφάνεια (Εικόνα 1b) οι οποίοι εμποδίζουν την προσκόλληση των σταγόνων της βροχής στο φύλλο και αναγκάζουν τις σταγόνες να κυλήσουν πάνω στην επιφάνεια σε μορφή σφαίρας και να παρασύρουν μαζί τους σωματίδια σκόνης [3].



Εικόνα 1: a) (αριστερά) Σταγόνα που κυλάει πάνω σε ένα φύλλο Ινδικού λωτού, b) (δεξιά) απεικόνιση SEM των δομών του φύλλου του λωτού [1].

Η μελέτη των επιφανειών των φυτών που εμφανίζουν υπερυδρόφοβη συμπεριφορά αποκάλυψε την ανάγκη για συνύπαρξη δύο βασικών παραγόντων. Ο ένας παράγοντας σχετίζεται με την μορφολογία των επιφανειακών κυττάρων του φυτού και ο δεύτερος με το στρώμα κέρινων κρυστάλλων που βρίσκονται στο άκρο κάθε επιφάνειας. Η πλειοψηφία των φυτών με υπερυδρόφοβες επιφάνειες χαρακτηρίζονται από μια τραχύτητα μερικών μικρόμετρων η οποία οφείλεται στην μορφή των επιδερμικών κυττάρων και από μια επιπλέον τραχύτητα μερικών νανομέτρων (μικρότερη από 200 nm) ως αποτέλεσμα της ύπαρξης των κέρινων κρυστάλλων [2]. Ένα άλλο παράδειγμα υπερυδρόφοβης επιφάνειας σε φυτό αποτελούν και τα φύλλα του ρυζιού. Τα φύλλα του ρυζιού αποτελούνται από ιεραρχημένες δομές παράλληλες ως προς την ακμή του φύλλου οδηγώντας έτσι τις σταγόνες του νερού, οι οποίες κάθονται σχεδόν σφαιρικές στην επιφάνεια του φύλλου, να κυλήσουν κατά μήκος αυτού και όχι κάθετα σε αυτό. [4]. (Ν. Valipour, 2014) Το ροδοπέταλο είναι μια ακόμα φυσική επιφάνεια με ικανότητες απώθησης των σταγόνων του νερού. Μια σταγόνα νερού κάθεται τελείως σφαιρική πάνω στην επιφάνεια του κόκκινου ροδοπέταλου αλλά δεν μπορεί να κυλήσει ακόμα και αν η επιφάνεια γυρίσει ανάποδα. Αυτή η ικανότητα οφείλεται στην δομή της επιφάνειάς του [4].

Τα έντομα αποτελούν την δεύτερη μεγαλύτερη ομάδα οργανισμών η οποία μελετήθηκε για την διερεύνηση των χαρακτηριστικών των υπερυδρόφοβων επιφανειών τους. Ωστόσο σε αντίθεση με τις επιφάνειες των φυτών, οι οποίες παρουσιάζουν κοινά μορφολογικά χαρακτηριστικά για όλα τα είδη, η μορφολογία των επιφανειών των εντόμων χωρίζεται σε τέσσερις μεγάλες κατηγορίες. Μια μεγάλη κατηγορία περιλαμβάνει επιφάνειες οι οποίες αποτελούνται από επιδερμικά στρώματα τα οποία είναι ανισότροπα ως προς την δομή τους και επομένως εμφανίζουν και ανισότροπες διαβρεκτικές ιδιότητες. Η ανισοτροπία των δομών αυτών επιτρέπει την κατευθυνόμενη απομάκρυνση των σταγόνων του νερού. Στην κατηγορία αυτή εμπίπτουν τα φτερά των πεταλούδων και των εντόμων που ανήκουν στο είδος Lepidoptera. Μια άλλη μεγάλη κατηγορία αποτελούν οι επιφάνειες με τυχαίες ιεραρχημένες δομές. Στην περίπτωση αυτή οι διαστάσεις των δομών είναι αρκετά μικρές και τυχαία διευθετημένες και ενώ δεν έχουν κάποια συγκεκριμένη διεύθυνση κατά την οποία βοηθούν να κυλήσει μια σταγόνα μπορούν και διατηρούν τον υπερυδρόφοβο χαρακτήρα τους κάτω από έντονες συνθήκες. Ένα τέτοιο παράδειγμα επιφάνειας αποτελούν τα φτερά του είδους Odonata. Η τρίτη κατηγορία περιλαμβάνει μια μεγάλη ποικιλία δομών με διαφορετικές μορφολογίες αλλά με ξεκάθαρες δομές οι οποίες ωστόσο είναι κάθετες στην επιφάνεια των εντόμων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι δομές σε σχήμα μικρών πυλώνων (pillars) μερικών νανομέτρων, οι οποίες συναντώνται στα φτερά του εντόμου Psaltoda claripennis. Η τελευταία κατηγορία περιλαμβάνει δομές με μορφή τρίχας και μεγέθους μερικών μικρόμέτρων. Οι δομές αυτές δεν είναι ιδιαίτερα υδρόφοβες. Εξαίρεση αποτελούν τα φτερά του είδους Tabanus chrysurus. Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των δομών αυτών ωστόσο είναι οι μικρές αυλακώσεις κάποιων νανομέτρων οι οποίες επαναλαμβάνονται περιοδικά και ευθύνονται για την συγκράτηση στρώματος αέρα πάνω στην επιφάνεια όταν η επιφάνεια αυτή βρίσεκται βυθισμένη στο νερό [2].



Εικόνα 2: Εικονές SEM a) των φτερών της πεταλούδας, b) των fractal δομών των φτερών της λιβελούλας, c) των νάνο-στύλων δομών των φτερών ενός είδους τζιτζικιού και d) δομές τύπου τρίχας στην επιφάνεια ενός σκαθαριού [2].

Η παρούσα διπλωματική εργασία σχετίζεται με την σχεδίαση και τον χαρακτηρισμό νέων υπερυδρόφοβων επιφανειών με ενισχυμένες ιδιότητες και κατασκευής. τον χαρακτηρισμό οικονομικό κόστος Για των επιφανειών πραγματοποιήθηκαν μια σειρά πειραμάτων στα οποία προσδιορίζεται η γωνία επαφής και η υστέρηση της γωνίας επαφής καθώς και ο παγιδευμένος αέρας ο οποίος συγκρατείται στην επιφάνεια κατά τη βύθιση στο νερό αλλά και η συμπεριφορά της σταγόνας νερού όταν εφαρμόζεται δυναμικό στην επιφάνεια. Η διπλωματική εργασία εκπονήθηκε από τον Ιούλιο του 2017 έως και τον Σεπτέμβριο του 2018 στην Μονάδα Ηλιακής Μηχανικής της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και αποτελεί μέρος του ερευνητικού προγράμματος "HYDROPHO-CHEAP" το οποίο χρηματοδοτείται από το Ευρωπαικό Συμβούλιο Έρευνας. Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής αναπτύχθηκε και μια συνεργασία με το Καταλανικό Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας της Βαρκελώνης (Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology ICN2) όσον αφορά την σχεδίαση και την κατασκευή των δειγμάτων.

Κεφάλαιο 2: Εφαρμογές

Η μελέτη των υπερυδρόφοβων επιφανειών έφερε στο προσκήνιο μια σειρά από εφαρμογές στις οποίες μπορούν να αξιοποιηθούν. Οι πιο γνωστές περιλαμβάνουν την κατασκευή αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών, επιφανειών με αντιπαγωτική και αντιθαμβωτική δράση καθώς και την σχεδίαση επιφανειών για υποθαλάσσιες εφαρμογές όπου μειώνουν την αντίσταση στην τριβή και την ικανότητα ανάπτυξης μικροοργανισμών.

Κεφάλαιο 2.1.: Μείωση αντίστασης στην τριβή και αντιρρυπαντική δράση

Οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες έχουν την δυνατότητα να συγκρατούν κατά την βύθισή τους στο νερό ένα στρώμα αέρα στις δομές τους. Το στρώμα αυτό λειτουργεί ως λιπαντικό και βοηθάει στην μείωση της τριβής κατά την πλεύση στο νερό. Η βελτίωση της αντίστασης κατά την πλεύση είναι ένας σημαντικός τομέας που απασχολεί την ναυτιλία. Ένας σημαντικός παράγοντας ο οποίος επηρεάζει αρκετά την αύξηση της τριβής των σκαφών με το πέρασμα του χρόνου είναι η ανάπτυξη μικροοργανισμών στα ύφαλα των πλοίων. Σύμφωνα με μελέτες η βιοσυσσώρευση στα ύφαλα των πλοίων, η οποία μπορεί να περιλαμβάνει οστρακοειδή, φύκια και βακτήρια, αυξάνει την τραχύτητα της επιφάνειας με αποτέλεσμα να αυξάνει την τριβή, την κατανάλωση καυσίμου καθώς και να μειώνει την μέγιστη ταχύτητα του πλοίου. Προκειμένου να ελεγθεί το πρόβλημα της βιοσυσσώρευσης στα ύφαλα των πλοίων ήταν απαραίτητη η χρήση αντιρρυπαντικών παραγόντων στις επικαλύψεις που χρησιμοποιούνταν. Ωστόσο τα περισσότερα από αυτά τα πρόσθετα είναι τοξικά για τους θαλάσσιους οργανισμούς και μπορεί να έχουν επιβλαβή δράση στο θαλάσσιο οικοσύστημα.

Η κατάσταση της επιφάνειας των υφάλων των πλοίων είναι πρωταρχικής σημασίας για την απόδοση του πλοίου. Πάνω από το 90% της συνολικής ενέργειας που καταναλώνεται προσφέρεται για να υπερνικηθούν οι δυνάμεις αντίστασης οι οποίες αναπτύσσονται στα ύφαλα των πλοίων ακόμα και αν στην επιφάνειά του δεν παρατηρείται βιοσσυσώρευση [5]. Σύμφωνα με μελέτη που πραγματοποιήθηκε από το Βρετανικό Ναυτικό, η αντίσταση

του πλοίου αυξάνεται κατά 0,25% αν το πλοίο κινείται σε εύκρατα κλίματα και κατά 0,50% αν κινείται σε τροπικά. Αυτό οδηγεί στην αύξηση της κατανάλωσης καυσίμου κατά 35-50% μετά από 6 μήνες πλεύσης σε εύκρατα κλίματα.

Η παγίδευση στρώματος αέρα από μια υπερυδρόφοβη επιφάνεια μεταξύ του στερεού και του νερού μπορεί να βοηθήσει εκτός από την μείωση της τριβής κατά την πλεύση και στην μείωση της βιοσυσσώρευσης, καθώς λειτουργεί ως φυσικό σύνορο το οποίο εμποδίζει την προσκόλληση θαλάσσιων μικροοργανισμών [6]. Ο σχηματισμός βιοφιλμ απαιτεί την ικανότητα συσσώρευσης αρχικά θρεπτικών συστατικών όπως πρωτεινών και μετέπειτα την ανάπτυξη βακτηρίων πάνω στην επιφάνεια. Το στρώμα του παγιδευμένου αέρα εμποδίζει αποτελεσματικά την προσκόλληση τέτοιων συστατικών στην επιφάνεια των υφάλων μειώνοντας έτσι αισθητά τον ρυθμό ανάπτυξης του βιοφιλμ χωρίς να επιβαρύνει το περιβάλλον.

Κεφάλαιο 2.2.: Αισθητήρες, Μικροσυσκευές, "Lab-on-a-chip" συσκευές

Οι μοναδικές ιδιότητες των δομημένων επιφάνειων να εμφανίζουν ακραίες καταστάσεις διαβροχής έδωσε την έμπνευση στους επιστήμονες να μελετήσουν την χρήση τους και στα πεδία της μικρορευστομηχανικής και στην ανάπτυξη νέων μικροσυσκευών και αισθητήρων. Ο συνδυασμός υδρόφιλων με υπερυδρόφοβες περιοχές μπορεί να διευκολύνει τον χειρισμό μικρών σταγόνων υγρού , όπου οι υδρόφιλες περιοχές λειτουργούν ως αντλίες για το υγρό ενώ οι υπερυδρόφοβες ως βαλβίδες [7].

Οι lab-on-a-chip συσκευές μπορούν να επεξεργαστούν μικρές ποσότητες ρευστών χρησιμοποιώντας κανάλια μερικών μικρομέτρων. Μέχρι και σήμερα οι συσκευές αυτές χρησιμοποιούνται ως αισθητήρες στα εργαστήρια και ως συσκευές διάγνωσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις ο χειρισμός του υγρού σε αυτές τις συσκευές πραγματοποιούταν με την επιβολή διαφοράς δυναμικού είτε πίεσης, είτε ηλεκτρικού πεδίου ή θερμοκρασίας. Στις συνηθισμένες εφαρμογές των συσκευών αυτών η δομή της επιφάνειας δεν κατείχε κάποιον καθοριστικό ρόλο, ωστόσο όσο τα μεγέθη των συσκευών

την αποδοτικότητα της συσκευής [7]. Η χρήση λοιπόν υπερυδρόφοβων επιφανειών βοηθάει στην μείωση της τριβής η οποία αναπτύσσεται μεταξύ του υγρού και του υποστρώματος απαιτώντας έτσι μικρότερα ποσά ενέργειας για την λειτουργία της συσκευής [3].

Κεφάλαιο 3: Θεωρητικό μέρος

Κεφάλαιο 3.1.: Διαβροχή

Το φαινόμενο της διαβροχής αναφέρεται στην ικανότητα ενός υγρού να βρίσκεται σε επαφή με μια στερεή επιφάνεια, ως αποτέλεσμα των διαμοριακών δυνάμεων υγρού στερεού[8]. Η σταγόνα ενός υγρού μπορεί είτε να απλώνει και να διαβρέχει πλήρως μια επιφάνεια σχηματίζοντας ένα υμένιο (φιλμ) πάνω σε αυτή είτε να τείνει να παραμείνει σε μορφή σφαίρας [9]. Αυτή η συμπεριφορά περιγράφεται από την γωνία επαφής, θ, που σχηματίζει η σταγόνα με την επιφάνεια στο σημείο όπου βρίσκονται σε επαφή οι τρείς φάσεις (στερεό-υγρό, υγρό- αέριο) (Εικόνα 4). Αυτή η γωνία επαφής προκύπτει ως το αποτέλεσμα της ισορροπίας των επιφανειακών τάσεων γ, στερεού-υγρού γ_{SL}, στερεούαερίου γ_{SG}, υγρού-αερίου γ_{LG}, στο σημείο επαφής των τριών φάσεων και το ισοζύγιο δυνάμεων δίνεται από την εξίσωση Young (Εξίσωση 1) [9].

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos \theta \qquad (E\xi i \sigma \omega \sigma \eta \ 1)$$



Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση του ορισμού της γωνίας επαφής.

Αυξάνοντας την γωνία επαφής καταφέρνουμε να μειώσουμε την ικανότητα του υγρού (π.χ. νερό) να διαβρέχει την επιφάνεια. Η γωνία επαφής μπορεί να αυξηθεί είτε αλλάζοντας το υλικό που χρησιμοποιείται, χρησιμοποιώντας υλικά τα οποία δεν δημιουργούν ισχυρούς δεσμούς με το νερό είτε με την αύξηση της τραχύτητας όταν η επιφάνεια είναι ήδη υδρόφοβη. Μια στατική γωνία επαφής κάτω από τις 90° υποδηλώνει ότι το υλικό είναι υδρόφιλο ενώ πάνω από τις 90° ότι είναι υδρόφοβο [10]. Η μεγαλύτερη γωνία επαφής που έχει παρατηρηθεί σε επίπεδη επιφάνεια είναι οι 120° [11].

Ωστόσο, η εξίσωση Young που αναφέρεται παραπάνω μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε επίπεδες και ομογενείς επιφάνειες. Στην περίπτωση όπου η επιφάνεια παρουσιάζει τραχύτητα ή αποτελείται από παραπάνω από ένα υλικά η εξίσωση αυτή δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Στην περίπτωση αυτή εμπίπτουν και όλες οι βιολογικές επιφάνειες. Η ύπαρξη τραχύτητας σε μια επιφάνεια μπορεί να εντείνει τόσο την υδρόφιλη όσο και την υδρόφοβή της συμπεριφορά και να οδηγήσει σε υπερυδρόφιλες και υπερυδρόφοβες επιφάνειες αντίστοιχα [12]. Για να θεωρηθεί μια επιφάνεια υπερυδρόφοβη θα πρέπει η γωνία επαφής της να είναι μεγαλύτερη από 150° ενώ για να χαρακτηριστεί ως υπερυδρόφιλη θα πρέπει να δίνει γωνία επαφής μικρότερη από 10° [13].

Χαρακτηρισμός Επιφάνειας	Γωνία Επαφής
Υπερυδρόφιλη	<10°
Υδρόφιλη	10°-90 ⁰
Υδρόφοβη	90°-150°
Υπερυδρόφοβη	>150°

Πίνακας 1: Κατηγοριοποίηση επιφανειών ανάλογα με την γωνία επαφής

Κεφάλαιο 3.2.: Υπερυδροφοβικότητα

Για να προκύψουν υπερυδρόφοβες επιφάνειες υπάρχουν δύο βασικές προϋποθέσεις οι οποίες πρέπει να τηρούνται. Η πρώτη προϋπόθεση αφορά την επιφανειακή ενέργεια του υλικού της επιφάνειας η οποία και πρέπει να είναι μικρή. Η δεύτερη προϋπόθεση έχει να κάνει με την ύπαρξη τραχύτητας στην επιφάνεια [14]. Στην περίπτωση δομημένων επιφανειών μπορούμε να συναντήσουμε διαφορετικές καταστάσεις διαβροχής της επιφάνειας.

Στην κατάσταση **Wenzel** το νερό εισχωρεί στην τραχύτητα της επιφάνειας (Εικόνα 2). Στην περίπτωση αυτή ορίζεται η μακροσκοπική γωνία επαφής Θ_W η οποία μπορεί να υπολογιστεί από την γωνία επαφής θ του υλικού (γωνία Young) και τον αδιάστατο παράγοντα της τραχύτητας R_f>1 ο οποίος ισούται με τον λόγο της πραγματικής επιφάνειας προς την προβαλλόμενη επιφάνεια σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση [12]. Στην περίπτωση που έχουμε εντελώς επίπεδη επιφάνεια τότε ο παράγοντας της τραχύτητας είναι R_f=1 και η γωνία Wenzel συμπίπτει με την γωνία Young.

$$\cos \Theta_w = R_f \cdot \cos \Theta \qquad (E\xi i \sigma \omega \sigma \eta 2)$$

Η εξίσωση Wenzel (Εξίσωση 2) χρησιμοποιείται για ομογενή διεπιφανειακά συστήματα νερού-στερεού. Η εξίσωση Wenzel προβλέπει την ενίσχυση της διαβρεκτικότητας σε συνάρτηση με την τραχύτητα. Στις περιπτώσεις όπου ο παράγοντας R_f είναι μεγαλύτερος από 1 μια υδρόφιλη επιφάνεια Θ<90° γίνεται ακόμα πιο υδρόφιλη, ενώ μια υδρόφοβη Θ>90° εντείνει την υδροφοβικότητά της [9].



Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση της κατάστασης διαβροχής Wenzel όπου μια σταγόνα υγρού διαβρέχει πλήρως τις δομές της επιφάνειας.

Ωστόσο όταν μια επιφάνεια παρουσιάζει πιο πυκνή τραχύτητα το υγρό δεν ακολουθεί πάντα τα όρια της επιφάνειας όπως στην κατάσταση Wenzel. Αντιθέτως επιλέγει να αφήνει μικρές περιοχές αέρα ανάμεσα στην τραχύτητα της επιφάνειας [9]. Η κατάσταση αυτή διαβροχής ονομάζεται κατάσταση **Cassie-Baxter** η γωνία επαφής που σχηματίζει μια σταγόνα νερού όταν βρίσκεται σε αυτή την κατάσταση διαβροχής υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση [15].

$$\cos \Theta_{CB} = r \cdot f \cdot \cos \Theta - 1 + f$$
 (E{iowon 3)

Στην παραπάνω εξίσωση το μέγεθος f είναι ο λόγος της επιφάνειας του στερεού που διαβρέχεται από το υγρό, ενώ r ο λόγος της τραχύτητας της επιφάνειας. Στην περίπτωση όπου ο λόγος της επιφάνειας f είναι 1 και η τραχύτητα r ισούται με R_f τότε η εξίσωση Cassie-Baxter συμπίπτει με την εξίσωση Wenzel.

Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση της κατάστασης διαβροχής Cassie-Baxter κατά την οποία μια σταγόνα υγρού δεν διαβρέχει πλήρως τις δομές της επιφάνειας αλλά παγιδεύει ποσότητες αέρα ανάμεσα στις δομές.

Ωστόσο η κατάσταση **Cassie-Baxter** είναι μια ενεργειακά **μη σταθερή κατάσταση**. Η σταγόνα του νερού μπορεί εύκολα να εισχωρήσει στις μικροδομές της επιφάνειας, να μεταβεί δηλαδή στην κατάσταση **Wenzel**. Το φαινόμενο αυτό είναι μη αντιστρεπτό [9]. Η μετάβαση από την κατάσταση Cassie-Baxter στην κατάσταση Wenzel μπορεί να πραγματοποιηθεί μετά από άσκηση πίεσης στην σταγόνα[16]. Όταν ασκείται πίεση στο πάνω μέρος της σταγόνας ο παγιδευμένος αέρας διαφεύγει από τα πλάγια των δομών. Έτσι η σταγόνα αρχίζει και κυλάει στα πλάγια των δομών μέχρι που καταρρέει στην κατάσταση Wenzel. Μια άλλη περίπτωση έγκειται στην εισχώρηση μικρών σταγόνων νερού κατά το στάδιο της εξάτμισης [17]. Κατά την εξάτμιση οι μικρότερες σταγόνες νερού οι οποίες σχηματίζονται δέχονται αυξημένη πίεση στο εσωτερικό τους η οποία οδηγεί στην κατάρρευση των σταγόνων στην κατάσταση Wenzel.

Έχει παρατηρηθεί ότι η μέτρηση μόνο της γωνίας επαφής δεν είναι αρκετή για να χαρακτηρίσει μια υπερυδρόφοβη επιφάνεια. Αν αφήσουμε μια σταγόνα νερού πάνω σε μια κεκλιμένη επιφάνεια θα παρατηρήσουμε δύο διαφορετικές γωνίες επαφής θ₁ και θ₂ διαφορετικές από την γωνία επαφής που θα είχαμε αν τοποθετούσαμε την σταγόνα στην ίδια επιφάνεια αλλά χωρίς αυτή να έχει κλίση. Αν συνεχίσουμε να αυξάνουμε την κλίση της επιφάνειας η σταγόνα θα αρχίσει να κυλάει [8]. Η **γωνία κύλισης, φ,** περιγράφει την

ελάχιστη κλίση που πρέπει να έχει η επιφάνεια προκειμένου η σταγόνα του νερού να αρχίσει να κυλάει [18]. Υψηλές τιμές στην γωνία κύλισης υποδηλώνουν ότι η σταγόνα βρίσκεται στην κατάσταση Wenzel ενώ χαμηλές τιμές ότι βρίσκεται στην Cassie-Baxter. Για να θεωρηθεί μια επιφάνεια ως υπερυδρόφοβη έχει οριστεί ως κριτήριο η γωνία κύλισης να μην ξεπερνάει τις 10° [19]. Ένας άλλος τρόπος να υπολογιστεί πειραματικά η δυσκολία αποκόλλησης μιας σταγόνας δεδομένου υγρού από μια επιφάνεια είναι με τον υπολογισμό της υστέρησης της γωνίας επαφής. Η υστέρηση γωνίας επαφής υπολογίζεται από την διαφορά της προϊούσας γωνίας (advancing angle) και της γωνίας υποχώρησης (receding angle). Η προπορευόμενη γωνία επαφής ορίζεται ως η γωνία επαφής η οποία προκύπτει καθώς ο όγκος της σταγόνας αυξάνεται ενώ ως γωνία υποχώρησης ορίζεται η γωνία επαφής που προκύπτει καθώς ο όγκος της σταγόνας μειώνεται.(Εικόνα 7) Η υστέρηση της γωνίας επαφής συνδέεται στενά με την τραχύτητα και τις μικροδομές των επιφανειών [20]. Δομές οι οποίες εμφανίζουν πιο αιχμηρές ακμές εμφανίζουν μεγαλύτερη υστέρηση στη γωνία επαφής σε σχέση με δομές οι οποίες έχουν πιο καμπυλωτές αιχμές. Όπως και στην γωνία κύλισης, χαμηλές τιμές στην υστέρηση της γωνίας επαφής συνδέονται άμεσα με την ικανότητα αυτοκαθαρισμού των επιφανειών (self-cleaning).



Εικόνα 6: Σχηματική αναπαράσταση υπολογισμού της υστέρησης της γωνίας επαφής. (αριστερά) Κατά την προσθήκη όγκου υπολογίζεται η προπορευόμενη γωνία (advancing angle). (δεξία) Με την αφαίρεση όγκου υγρού υπολογίζεται η γωνία υποχώρησης (receding angle).

Υπάρχουν δύο διαφορετικές θεωρήσεις οι οποίες συσχετίζουν τις δομές των επιφανειών με την υστέρηση της γωνίας επαφής και κατά συνέπεια με την σταθερότητα της υπερυδρόφοβης συμπεριφοράς των επιφανειών. Στην πρώτη περίπτωση η υστέρηση της γωνίας επαφής σχετίζεται με το όριο επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια (contact line) ενώ στην δεύτερη φαίνεται να επηρεάζει την υστέρηση της γωνίας επαφής η επιφάνεια του στερεού κάτω από την σταγόνα η οποία έρχεται σε επαφή με το υγρό σε σχέση με την συνολική επιφάνεια.



Εικόνα 7: a)Επιφάνεια με τετράγωνες δομές με μήκος πλευράς D και μήκος χαρακτηριστικού μεγέθους L.. b) δομές ίδιου σχήματος όπου όμως και το μήκος της πλευράς αλλά και το χαρακτηριστικό μέγεθος έχουν μειωθεί στο μισό. c) το χαρακτηριστικό μέγεθος και το μήκος της πλευράς μειώθηκαν για άλλη μια φορά στο μισό.

Για παράδειγμα στα παραπάνω σχήματα στην πρώτη περίπτωση η περίμετρος υπολογίζεται 4D ανά L² ενώ η επιφάνεια επαφής ως (D/L)² . Στις επόμενες δύο περιπτώσεις ενώ η επιφάνεια επαφής παραμένει η ίδια η περίμετρος διπλασιάζεται σε 8D ανά L² και 16D ανά L² αντίστοιχα [21]. Οι μελέτες των Oner και McCarthy συσχέτισαν την περίμετρο επαφής της σταγόνας με την υστέρηση της γωνίας επαφής χρησιμοποιώντας δομές με διαφορετικά σχήματα [22]. Αντιθέτως, τα πειράματα των McHale, N.Shirtcliffe και M.Newton δεν έδειξαν καμία τέτοια συσχέτιση της υστέρησης της γωνίας επαφής με την αλλαγή στην περίμετρο και ενώ διατηρούσαν σταθερή στην επιφάνεια του υγρού κάτω από την σταγόνα με την οποία ερχόταν σε επαφή [21]. Στην παρούσα διπλωματική

θα μελετηθεί η ισχύς των δύο αυτών υποθέσεων καθώς θα συγκριθούνε δείγματα που θα έχουν σταθερό το εμβαδό των δομών αλλά θα αλλάζει η περίμετρος επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια.

Κεφάλαιο 3.3.: Συγκράτηση στρώματος αέρα

Η ικανότητα των υπερυδρόφοβων επιφανειών να συγκρατούν στρώμα αέρα ανάμεσα στις δομές κατά την βύθισή τους σε νερό οδήγησε στην μελέτη της χρήσης αυτών των επιφανειών ως επικάλυψη (coating) στα ύφαλα των πλοίων. Το παγιδευμένο στρώμα αέρα πάνω στην επιφάνεια του πλοίου μπορεί να λειτουργήσει ως λιπαντικό στρώμα με αποτέλεσμα την μείωση της αντίστασης της τριβής του πλοίου κατά την πλεύση έως και 30% . Επομένως μπορούμε να έχουμε τόσο οικολογικό όσο και οικονομικό πλεονέκτημα από την χρήση αυτών των επιφανειών. Επιπλέον, το σχηματιζόμενο στρώμα αέρα μπορεί να λειτουργήσει ως αποτρεπτικός παράγοντας κατά της βιοσυσσώρευσης στα ύφαλα των πλοίων μειώνοντας έτσι την ανάγκη για χρήση τοξικών αντιρρυπαντικών παραγόντων [23].

Η έμπνευση για την χρήση νάνο- και μίκρο- δομημένων επιφανειών οι οποίες διατηρούν ένα στρώμα παγιδευμένου αέρα κατά την βύθισή τους στο νερό προήλθε από το νούφαρο Salvinia. Η ιδιαίτερη δομή της επιφάνειάς του δίνει την δυνατότητα στο φυτό να συγκρατεί στρώμα αέρα γύρω του για μεγάλες περιόδους συνεχούς βύθισης στο νερό. Η ιεραρχημένη δομή του φύλλου του αποτελείται από ελαστικές τρίχες οι οποίες καταλήγουν σε ένα ωοειδές σχήμα και είναι καλυμμένες από κέρινους κρυστάλλους. Το εντυπωσιακό ωστόσο της δομής τους έγκειται στην ύπαρξη μιας μικρής υδρόφιλης περιοχής στην κορυφή της ωοειδούς δομής (Εικόνα 8). Η υδρόφιλη αυτή περιοχή καλύπτει μόλις το 2% της κατά τα άλλα υπερυδρόφοβης επιφάνειας και βοηθάει στην σταθεροποίηση του στρώματος του νερού στην κορυφή των δομών και στην πρόληψη διαφυγής φυσαλίδων από το στρώμα του αέρα που συγκρατείται ανάμεσα στις δομές. Ο μοναδικός συνδυασμός υδρόφιλων περιοχών σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες («Salvinia Effect») και η ικανότητα για παρατεταμένη συγκράτηση στρώματος αέρα στην επιφάνεια αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη ιδέα για την ανάπτυξη αποτελεσματικών επικαλύψεων [24].





Ωστόσο για μία τεχνητή ιεραρχημένη επιφάνεια η οποία θα βρει εφαρμογή στα ύφαλα των πλοίων είναι σημαντικό να εξεταστεί εκτός από την ικανότητά της να συγκρατεί στρώμα παγιδευμένου αέρα κατά την βύθιση και η αντοχή του στρώματος αυτού σε έντονες συνθήκες. Η πίεση η οποία ασκείται στα ύφαλα των πλοίων είναι συνάρτηση τόσο της υδροστατικής πίεσης όσο και της τριβής που αναπτύσσεται από την ροή του νερού κατά την πλεύση. Λόγω της πυκνότητας του νερού η πίεση αυξάνεται κατά 1 bar κάθε 10 μέτρα κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας. Το μέγιστο βάθος που φτάνουν τα σύγχρονα πλοία μεταφοράς είναι τα 12m επομένως η μέγιστη υδροστατική πίεση που εφαρμόζεται είναι 1,2 bar. Σε συνδυασμό με την δύναμη που ασκεί το νερό κατά την πλεύση η μέγιστη συνολική πίεση στην οποία θα εκτεθεί μια επιφάνεια φτάνει τα 2,5 bar [23].

Η έρευνα που έγινε από τους M.Mayser και W.Barthlott [23] σε τέσσερα διαφορετικά είδη του γένους Salvinia για να διαπιστωθεί η αντοχή του στρώματος αέρα που συγκρατούν σε συνθήκες παρόμοιες με αυτές που αναπτύσσονται στα ύφαλα των πλοίων οδήγησε στις παρακάτω παρατηρήσεις. Αρχικά μελετήθηκαν τα είδη Salvinia cucullate, S. oblongifolia, S.minima και S.molesta τα οποία διαφέρουν ως προς την δομή των τριχιδίων με τα οποία είναι καλυμμένη η επιφάνεια τους, ως προς το σχήμα και την πυκνότητα. Το είδος S.cucullata καλύπτεται από απλές ελαφρώς κυρτά τριχίδια, ενώ το είδος S.oblongifolia από δύο μικρότερου μεγέθους τριχίδια τα οποία έχουν κοινή βάση και ενώνονται πάλι στην άκρη τους. Το είδος S.minima καλύπτεται από τρίχες που καταλήγουν στην χαρακτηριστική ωοειδή μορφή που αναφέρεται και παραπάνω.



Εικόνα 9: Τα τέσσερα διαφορετικά είδη του φυτού Salvinia που μελετήθηκαν από τους M.Mayser και W.Barthlott για να ελέγξουν την αντοχή τους κάτω από υψηλή πίεση (αριστερά: εικόνα του φυτού, δεξιά: εικόνα SEM). (a) S.cucullata, (b) S.oblongifolia, (c) S.minima και (d) S.molesta. Τα πειράματα των M.Mayser και W.Barthlott έδειξαν ότι τρία από τα τέσσερα ως προς μελέτη είδη μπορούν να διατηρήσουν επαρκώς ένα στρώμα αέρα κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης και η ικανότητα αυτή σχετίζεται με τον αρχικό όγκο αέρα που μπορούν να αποθηκεύσουν ανά μονάδα επιφάνειας. Ο μεγαλύτερος αρχικός όγκος αέρα ανά επιφάνεια βοηθάει κατά το στάδιο της συμπίεσης να διατηρείται μερικώς στην επιφάνεια η κατάσταση διαβροχής Cassie-Baxter στις συνθήκες υψηλής πίεσης. Η διατήρηση της κατάστασης Cassie-Baxter χωρίς την μετάβαση στην κατάσταση Wenzel, την πλήρη διαβροχή δηλαδή των δομών της επιφάνειας από το νερό, οδηγεί στην μερική επαναφορά του στρώματος αέρα κατά το στάδιο της αποσυμπίεσης [23]. Για την κατασκευή, λοιπόν, επιφανειών κατάλληλων για τέτοιου είδους εφαρμογές είναι απαραίτητη η εξασφάλιση της θερμοδυναμικής σταθερότητας της κατάστασης διαβροχής Cassie-Baxter.

Κεφάλαιο 3.4.: Ηλεκτροδιαβροχή (Electrowetting)

Κεφάλαιο 3.4.1.: Βασικές αρχές

Η ηλεκτροδιαβροχή αποτελεί μια μέθοδο μεταβολής της ικανότητας διαβροχής μιας επιφάνειας από ένα αγώγιμο υγρό [25]. Η δημιουργία λειτουργικών επιφανειών που έχουν την δυνατότητα να ανταποκρίνονται σε εξωτερικά ερεθίσματα έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών λόγω της πιθανής τους χρήσης σε εφαρμογές που περιλαμβάνουν τον χειρισμό μικρών ποσοτήτων υγρού χωρίς να χρειάζεται να συμμετέχουν μηχανικά μέρη [26]. Κάποιες από τις πιο διαδεδομένες εφαρμογές που βασίζονται σε αυτή ακριβώς την δυνατότητα περιλαμβάνουν τις περιοχές της οπτικής όπως την κατασκευή υγρών φακών και οθονών καθώς και την επιστημονική περιοχή της μικρορευστομηχανικής η οποία περιλαμβάνει την δημιουργία "lab-on-a-chip" συσκευών.

Η ηλεκτροδιαβροχή έγκειται στην δυνατότητα μεταβολής της επιφανειακής τάσης μεταξύ μιας στερεής και μιας υγρής φάσης. Σε σταγόνες μεγέθους μερικών μικρο-λίτρων οι τριχοειδείς δυνάμεις είναι αυτές που κατέχουν τον κυρίαρχο ρόλο επομένως ο έλεγχος αυτών των δυνάμεων είναι εξαιρετικά σημαντικός για τον έλεγχο της κίνησης σταγόνων πάνω σε επιφάνειες.

Κατά την ηλεκτροδιαβροχή ελέγχεται η μερική διαβροχή επίπεδων επιφανειών από αγώγιμες σταγόνες (π.χ. κάποιο υδατικό άλας). Το περιβάλλον ρευστό μπορεί να είναι είτε ο αέρας είτε κάποιο άλλο υγρό συνήθως κάποιο λάδι. Όταν η ακτίνα της σταγόνας R₀ είναι πολύ μικρότερη από το τριχοειδές μήκος (capillary length) L_c όπου $L_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$, το μέγεθος γ είναι η επιφανειακή τάση ενώ το ρ η πυκνότητα του υγρού και g η επιτάχυνση της βαρύτητας, τότε η βαρύτητα δεν επηρεάζει το σχήμα της σταγόνας και μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Επομένως η όποια αλλαγή στην συμπεριφορά της σταγόνας προέρχεται από την επιφανειακή τάση και μόνο.
Μια πειραματική διάταξη σχεδιασμένη για την πραγματοποίηση τέτοιου είδους πειραμάτων περιλαμβάνει μια σταγόνα αγώγιμου υγρού η οποία διαβρέχει μερικώς μια ηλεκτρικά μονωμένη επιφάνεια η οποία καλύπτει ένα επίπεδο ηλεκτρόδιο ενώ ένα άλλο ηλεκτρόδιο είναι εμβαπτισμένο μέσα στην σταγόνα.



Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης ηλεκτροδιαβροχής

Σε ένα τυπικό πείραμα ηλεκτροδιαβροχής η γωνία επαφής της σταγόνας μπορεί μόνο να μειώνεται με την εφαρμογή δυναμικού. Επομένως επιλέγονται επιφάνειες διηλεκτρικού οι οποίες δίνουν μεγάλες γωνίες επαφής σε μηδενική τάση. Καθώς αυξάνεται η τάση που ασκείται μεταξύ του επίπεδου ηλεκτροδίου και της σταγόνας η γωνία επαφής μειώνεται ακολουθώντας την εξίσωση Young-Lippmann (Εξίσωση 5).

$$\cos\theta = \cos\theta 0 + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_d}{2d\sigma_{lv}} U^2 = \cos\theta 0 + \eta \qquad (E\xi i\sigma\omega\sigma\eta 4)$$

Στην παραπάνω εξίσωση ο όρος $\eta = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_d}{2d\sigma_{lv}} U^2$ αποτελεί τον αδιάστατο αριθμό της ηλεκτροδιαβροχής (dimensionless electrowetting number) και αναπαριστά την ηλεκτροστατική ενέργεια σε σύγκριση με την επιφανειακή τάση και η γωνία θ₀ αναφέρεται στην γωνία επαφής που αντιστοιχεί σε μηδενική εφαρμογή τάσης. Στον παραπάνω όρο το ε_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού το ε_d η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού

που χρησιμοποιείται, το d το πάχος του διηλεκτρικού ενώ το σ_{IV} η επιφανειακή τάση υγρού-αερίου.

Μια σειρά από πειραματικές μελέτες έδειξε ότι η εξίσωση Young-Lippmann μπορεί να προβλέψει με ικανοποιητική ακρίβεια την γωνία επαφής σε συνάρτηση με το δυναμικό όταν αυτό δεν υπερβαίνει μια κρίσιμη τιμή U_{cr}. Όταν U≥U_{cr} η γωνία επαφής σταματάει πλέον να αλλάζει και το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως κορεσμός της γωνίας επαφής (contact angle saturation).

Κεφάλαιο 3.4.2.: Αντιστρεπτότητα του φαινομένου της ηλεκτροδιαβροχής.

Η επίδραση της τραχύτητας της επιφάνειας είναι εξίσου σημαντική και στο φαινόμενο της ηλεκτροδιαβροχής. Ενώ σε επίπεδες επιφάνειες η μεταβολή στη γωνία επαφής με την επιβολή δυναμικού μπορεί να αναιρεθεί αν σταματήσει η επιβολή της τάσης, σε μίκρονάνο-δομημένες επιφάνειες όπου έχουμε πάνω από μια καταστάσεις διαβροχής η αντιστρεψιμότητα του φαινομένου είναι σπάνια. Έχει παρατηρηθεί ότι ακόμα και σε έντονα υπερυδρόφοβες επιφάνειες κατά την εφαρμογή δυναμικού η μετάβαση από την κατάσταση Cassie-Baxter στην κατάσταση Wenzel επιτυγχάνεται με μεγάλη ευκολία και η αντίστροφη μεταβολή δεν είναι εφικτή. Η μεταβολή αυτή στην κατάσταση διαβροχής συμβαίνει σε μια κρίσιμη τιμή δυναμικού. Επομένως, για την επίτευξη του αντιστρόφου φαινομένου της ηλεκτροδιαβροχής σε δομημένες επιφάνειες είναι απαραίτητο να διατηρείται η κατάσταση διαβροχής Cassie, να δουλεύουμε δηλαδή κάτω από την κρίσιμη τιμή του δυναμικού όπου παρατηρείται η κατάρρευση της σταγόνας [26].

Η υστέρηση της γωνίας επαφής επηρεάζει επίσης την ηλεκτροδιαβροχή και το αντίστροφο του φαινομένου της. Η υστέρηση της γωνίας επαφής επιδρά στην τιμή του δυναμικού το οποίο χρειάζεται για να γίνει αισθητή η μεταβολή στη γωνία επαφής δημιουργώντας έτσι ένα κατώφλι δυναμικού Uth. Επιφάνειες με μεγάλες τιμές υστέρησης της γωνίας επαφής έχουν απαίτηση και σε μεγάλες τιμές δυναμικού Uth. Έτσι είναι σύνηθες να μην παρατηρείται αντιστρεψιμότητα του φαινομένου της ηλεκτροδριαβροχής διότι το κατώφλι του δυναμικού που απαιτείται για να ξεκινήσει η ηλεκτροδιαβροχή είναι πολύ κοντά με την κρίσιμη τιμή του δυναμικού όπου παρατηρείται η αλλαγή στην κατάσταση διαβροχής. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι για να επιτύχουμε την αντιστροφή του φαινομένου της ηλεκτροδιαβροχής σε δομημένες επιφάνειες είναι απαραίτητη η εξασφάλιση της μικρής τιμής της υστέρησης της γωνίας επαφής [27].

Κεφάλαιο 4: Πειράματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων ακολουθήθηκε μια σειρά πειραμάτων όπως η μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής και της γωνίας κύλισης. Επίσης έγιναν πειράματα προσδιορισμού του παγιδευμένου αέρα κατά την βύθιση των επιφανειών κάτω από το νερό καθώς και του χρόνου όπου διατηρείται το στρώμα του αέρα. Τέλος έγιναν πειράματα ηλεκτροδιαβροχής για την μελέτη της συμπεριφοράς της σταγόνας πάνω στα δείγματα όταν ασκείται δυναμικό στην επιφάνεια.

Κεφάλαιο 4.1.: Κατασκευή δειγμάτων

Οι τεχνικές που μας επιτρέπουν να κατασκευάσουμε υπερυδρόφοβες επιφάνειες έχουν αυξηθεί τα τελευταία χρόνια. Ωστόσο για να μπορέσουμε να εφαρμόσουμε την γνώση που μας παρέχει η φύση πάνω σε αυτές τις επιφάνειες στα προβλήματα της καθημερινής ζωής πρέπει να εξασφαλίσουμε την ικανότητα να παράγουμε υπερυδρόφοβες επιφάνειες αποτελεσματικά, με μικρό κόστος παραγωγής και από συνήθη υλικά που δεν εμφανίζουν περιορισμούς στην χρήση τους (π.χ. λόγω τοξικότητας). Επιλέγουμε επομένως την χρήση γνωστών πολυμερικών υλικών από την βιομηχανία τα οποία όμως εμφανίζουν χαμηλή επιφανειακή ενέργεια.

Κεφάλαιο 4.1.1.: Δείγματα κατεργασμένου Teflon[@]

Οι επιφάνειες που σχεδιάστηκαν στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος «HYDROPHO-CHEAP» προέκυψαν από την εγχάραξη πολυτετραφθοροαιθυλενίου (Teflon@) με δέσμη laser. Η δομή των επιφανειών που προέκυψαν παρουσιάζεται παρακάτω (Εικόνα 3).

39



Εικόνα 11: Εικόνες SEM της δομής της επιφάνειας των δειγμάτων που κατασκευάστηκαν με την τεχνική της εγχάραξης με laser σε τρεις διαφορετικές μεγεθύνσεις.

Όπως φαίνεται και στις εικόνες από το SEM οι σχηματιζόμενες δομές είναι τυχαίες προς όλες τις κατευθύνσεις (δομή σφουγγαριού) οπότε δεν μπορεί να υπολογιστεί η τραχύτητα της επιφάνειας.

Η τεχνική που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των επιφανειών βασίζεται σε αυτή που χρησιμοποιείται και για την κατεργασία μεταλλικών επιφανειών (Εικόνα 4). Η δέσμη του laser χαράσσει την επιφάνεια εκτελώντας είτε κάθετες είτε οριζόντιες κινήσεις ή συνδυασμό αυτών και το βάθος των δομών που σχηματίζονται έχει άμεση σχέση με την ένταση της δέσμης. Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από την ταχύτητα με την οποία μπορεί να κατασκευάσει νέες επιφάνειες. Για την χάραξη, για παράδειγμα μιας επιφάνειας 1cm²x1cm² απαιτείται χρόνος μερικών δευτερολέπτων



Εικόνα 12: Σχηματική αναπαράσταση μιας διάταξης laser που χρησιμοποιείται για την χαραγή μεταλλικών επιφανειών.

Κεφάλαιο 4.1.2.: Δείγματα με ιεραρχημένες δομές και δομές μανητάρια

Μελετήθηκε η βελτιστοποίηση δύο διαφορετικών κατηγοριών δειγμάτων. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει δομές 2 διαστάσεων (2D) και ιεραρχημένες δομές (3D) οι οποίες κατασκευάζονται με την τεχνική της φωτολιθογραφίας (UV-NIL) και η δεύτερη την κατασκευή δομών σε σχήμα «μανιταριών» με την μέθοδο της ηλεκτρολυτικής επίστρωσης.

Α. Η τεχνική της φωτολιθογραφίας-Δομές 2D και 3D

Η λιθογραφία (nanoimprint lithography-NIL) αποτελεί μια μέθοδο υψηλής ανάλυσης και απόδοσης καθώς και μειωμένου κόστους. Επιπλέον στην συγκεκριμένη μέθοδο μπορούν να χρησιμοποιηθούν μια ευρεία ποικιλία από υλικά τόσο στις δομές όσο και στα υποστρώματα.

Στην τεχνική της λιθογραφίας ένα υπόστρωμα καλύπτεται με το υλικό που πρόκειται να δομηθεί. Στη συνέχεια μια μάσκα που περιέχει τις δομές που θέλουμε να δημιουργήσουμε εφαρμόζεται πάνω στο υλικό και ασκείται μηχανική πίεση. Ανάλογα με το είδος του υλικού που χρησιμοποιούμε εφαρμόζεται θέρμανση ή UV ακτινοβολία για την σκλήρυνσή του μέσα στην μάσκα. Έτσι έχουμε τα δύο είδη λιθογραφίας, την θερμική λιθογραφία (thermal nanoimprinting lithography) και την UV λιθογραφία (UV lithography, UV-NIL).



Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής της λιθογραφίας. a) θερμική λιθογραφία b) UV λιθογραφία [28]

Στην παρούσα μελέτη εκτός από την συνήθη φωτολιθογραφία για την κατασκευή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε και η αντίστροφη φωτολιθογραφία (Reverse UV-NIL). Κατά την τεχνική αυτή το υλικό τοποθετείται απευθείας μέσα στη μάσκα όπου και ακολουθεί η σκλήρυνσή του και στην συνέχεια οι σχηματισμένες πλέον δομές εναποτίθενται στο υπόστρωμα. Βασικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την μέθοδο αυτή είναι η επιφανειακή τάση του υποστρώματος να είναι μεγαλύτερη από αυτή της μάσκας ώστε να γίνεται εύκολα και χωρίς ατέλειες η μεταφορά των δομών. Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η δυνατότητα που προσφέρει να προσθέτουμε πολλαπλά στρώματα δομών κατασκευάζοντας έτσι 3D δομές.



Εικόνα 14: Σχηματική αναπράσταση της αντίστροφης λιθογραφίας (Reverse NIL)

Για την κατασκευή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το υλικό Ormocomp@ ως το φωτοευαίσθητο πολυμερές όπου αντιγράφονται οι δομές, ενώ για υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε οξείδιο του πυριτίου. Σε αρκετά δείγματα χρειάστηκε μια επιπλέον επικάλυψη από σιλάνιο (Silane) (top coating) για την ενίσχυση της υπερυδροφοβικότητας. Παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες SEM από τις βασικές δομές που κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν.

Δομή-Χαρακτηριστικά δομής

<u>Είκονες SEM</u>

<u>Black Silicone:</u> τυχαία τραχύτητα πάνω στην επιφάνεια της τάξης των nm





<u>*TM5:*</u> μικροί στύλοι-pillars μεγέθους 500 nm

<u>Pillars 4/4:</u> μικροί στύλοι-pillars ύψους 4μm και διαμέτρου 4μm







<u>*Pillars 60/40:*</u>μικροί στύλοι-pillars ύψους 60μm και διαμέτρου 40μm



Από την χρήση διαφορετικών μασκών με την βοήθεια της αντίστροφης λιθογραφίας κατασκευάστηκαν και δείγματα 3D όπως τα pillars 10/10 με τραχύτητα black silicone από πάνω όπως φαίνονται και στην παρακάτω εικόνα SEM.

<u>Pillars 10/10+BS:</u> μικροί στύλοι-pillars ύψους 10μm και διαμέτρου 10μm με τυχαία τραχύτητα από πάνω της τάξης κάποιων



Β. Ηλεκτρολυτική επίστρωση- Δομές σε σχήμα «μανιταριών»

Στην μέθοδο της λιθογραφίας το βασικότερο ρόλο στην ποιότητα των παραγόμενων δομών τον έχει η ποιότητα και η ακρίβεια της μάσκας που χρησιμοποιείται. Η χρήση ακριβών μασκών παραμένει ένα από τα βασικά προβλήματα της μεθόδου. Επομένως, η τεχνική της ηλεκτρολυτικής επίστρωσης αποτελεί μια σημαντική τεχνολογία για την παραγωγή μασκών καθώς παράγουν υψηλής ποιότητας μεταλλικά φιλμ με απλό και οικονομικό τρόπο [29].

Τα τελευταία χρόνια η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιείται ευρέως για την δημιουργία μίκρο και νάνο-δομών. Το νικέλιο (Ni) αποτελεί ένα από πιο συνήθη μέταλλα που χρησιμοποιούνται σε αυτή την τεχνική καθώς έχει μεγάλη αντοχή και σκληρότητα.

Η ηλεκτρολυτική επίστρωση είναι μια διεργασία κατά την οποία ένα ηλεκτρόδιο εργασίας επικαλύπτεται με ένα διαφορετικό υλικό το οποίο υπάρχει σε μορφή ιόντων μέσα σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Για να επιτευχθεί η κίνηση των ιόντων προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι απαραίτητη η δημιουργία ηλεκτροχημικού κελιού. Ένα ηλεκτροχημικό κελί είναι μια διάταξη ικανή είτε να χρησιμοποιεί την ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από μια χημική αντίδραση είτε με την επιβολή διαφοράς δυναμικού να ωθεί την πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης. Τα ηλεκτρολυτικό διάλυμα και μια εξωτερική πηγή ενέργειας.



Εικόνα 15: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της ηλεκτρολυτικής επίστρωσης.

Το μέταλλο στο οποίο θα γίνει η επίστρωση λειτουργεί ως κάθοδος του κυκλώματος ενώ η άνοδος αποτελείται από ένα μέταλλο που πρόκειται να τοποθετηθεί από πάνω. Και τα δύο ηλεκτρόδια βυθίζονται μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα το οποίο περιέχει ιόντα και διαλυμένα μεταλλικά άλατα. Με την εφαρμογή δυναμικού μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, η άνοδος (η οποία συχνά αποτελείται από νικέλιο) διαλύεται μέσα στο διάλυμα με την μορφή φορτισμένων ιόντων. Τα ιόντα του νικελίου αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια που παρέχει η κάθοδος και επικάθονται ως μεταλλικό νικέλιο πάνω στο ηλεκτρόδιο της καθόδου.

> Αντίδραση ανόδου: $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$ Αντίδραση καθόδου: $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$

Εκτός από την κλασσική ηλεκτρολυτική επίστρωση μπορούμε να συνθέσουμε μίκρο και νάνο δομές με ελεγχόμενο σχήμα και μέγεθος εφαρμόζοντας περιγράμματα πάνω στο ηλεκτρόδιο της καθόδου (up-plating). Τα περιγράμματα μπορούν να αφαιρεθούν με το τέλος της διαδικασίας. Τα περιγράμματα είναι φτιαγμένα από μη αγώγιμα υλικά προστατεύοντας έτσι συγκεκριμένες περιοχές πάνω στο ηλεκτρόδιο. Το μέταλλο (π.χ. νικέλιο) μπορεί να επικαθήσει πλέον μόνο στις ελεύθερες περιοχές παράγοντας ελεγχόμενες μίκρο και νάνο δομές [30].



Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτροδίου της καθόδου με εφαρμοσμένα περιγράμματα για την κατασκευή μικρο και νανο-δομών με την μέθοδο της ηλεκτρολυτικής επίστρωσης.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η προαναφερθείσα μέθοδος για την κατασκευή δομών σε σχήμα «μανιταριών». Ανάλογα με τη χρονική διάρκεια της διαδικασίας λαμβάνουμε και διαφορετικού μεγέθους δομές όπως φαίνεται παρακάτω.

Σχηματιζόμενες δομές μετά από 2 ώρες χρόνο παραμονής.



Σχηματιζόμενες δομές μετά από 3 ώρες χρόνο παραμονής.



Σχηματιζόμενες δομές μετά από 4 ώρες χρόνο παραμονής.



Σχηματιζόμενες δομές μετά από 5 ώρες χρόνο παραμονής.



Σχηματιζόμενες δομές μετά από 6,5 ώρες χρόνο παραμονής.



Κεφάλαιο 4.2.: Πειράματα μέτρησης γωνίας επαφής και γωνίας κύλισης

Κεφάλαιο 4.2.1.: Εξοπλισμός-Πειραματική διάταξη

Για την μέτρηση της γωνίας επαφής καθώς και για την γωνία κύλισης χρησιμοποιήθηκε το γωνιόμετρο Ramé-hart Goniometry/ Tensiometer το μοντέλο 590 (Εικόνα 17).



Εικόνα 17: Το γωνιόμετρο Ramé-hart Goniometry/ Tensiometer 590

Το γωνιόμετρο αποτελείται από:

- Μια κάμερα υψηλής ευκρίνειας
- Μια λάμπα φωτισμού
- Ένα μεταλλικό επίπεδο ισοστάθμισης
- Μια μικροσύριγγα
- Μια αντλία παροχής απιονισμένου νερού

Η προς χαρακτηρισμό επιφάνεια τοποθετείται πάνω στην οριζόντια μεταλλική βάση και μέσω της μικροσύριγγας που είναι συνδεδεμένη σε ένα δοχείο με απιονισμένο νερό εναποθέτουμε πάνω στην επιφάνεια σταγόνα συγκεκριμένου όγκου.

Κεφάλαιο 4.2.2.: Μέτρηση στατικής γωνίας επαφής (WCA)

Για τα πειράματα μέτρησης της στατικής γωνίας επαφής (WCA) χρησιμοποιήθηκε σταγόνα απιονισμένου νερού όγκου 10 μl. Μετά την τοποθέτηση της σταγόνας λαμβάνεται φωτογραφία της πλάγιας όψης. Η επεξεργασία της φωτογραφίας γίνεται με την βοήθεια του λογισμικού DROP Image Advanced όπου ορίζεται το επίπεδο όπου εφάπτεται η σταγόνα με την επιφάνεια (base line) και τα πλευρικά όρια της σταγόνας. Το λογισμικό εφαρμόζει το βέλτιστο πολυώνυμο στην επιφάνεια της σταγόνας και υπολογίζει την κλίση του πολυωνύμου στα σημεία επαφής με το επίπεδο (base line) (Εικόνα 18). Η κλίση του πολυωνύμου στα σημεία αυτά ορίζεται ως η γωνία επαφής.



Εικόνα 18: Ορισμός του επιπέδου επαφής (base line) της σταγόνας με την επιφάνεια (κόκκινη γραμμή). Η κλίση της γωνίας δίνεται από την κλίση της εφαπτομένης (πράσινη γραμμή) στα σημεία επαφής της base line με τα όρια της σταγόνας.

Επομένως σε κάθε μέτρηση το πρόγραμμα δίνει δύο γωνίες επαφής, μια δεξιά και μια αριστερά της σταγόνας. Ως χαρακτηριστική γωνία επαφής της επιφάνειας θεωρούμε την μέση τιμή αυτών των μετρήσεων. Σε κάθε δείγμα η γωνία επαφής μετρήθηκε σε τρία διαφορετικά σημεία και υπολογίστηκε ο μέσος όρος των μετρήσεων.

Κεφάλαιο 4.2.3.: Υπολογισμός γωνίας κύλισης

Για την μέτρηση της γωνίας κύλισης τα δείγματα στερεώνονται κατάλληλα πάνω στην μεταλλική πλάκα και τοποθετείται η σταγόνα. Η σταγόνα στο συγκεκριμένο πείραμα έχει όγκο 15μl (απιονισμένο νερό) ώστε να ενισχυθεί η δύναμη της βαρύτητας και η σταγόνα να μπορέσει να κυλήσει πιο εύκολα. Στην συνέχεια ορίζεται η γωνία στόχος κατά την οποία θέλουμε να στραφεί το δείγμα καθώς και ο ρυθμός προσέγγισής της. Σε όλα τα πειράματα ορίσαμε ότι η βάση θα στρέφεται κατά 1 deg/s. Έτσι, παρατηρώντας ζωντανά την σταγόνα στην κάμερα εντοπίζεται η γωνία κατά την οποία αυτή αποκολλάται από την επιφάνεια και αρχίζει να κυλάει.



Εικόνα 19: Κατά το πείραμα υπολογισμού της γωνίας κύλισης η βάση του γωνιομέτρου στρέφεται

Κεφάλαιο 4.3.: Πειράματα παγιδευμένου αέρα

Κεφάλαιο 4.3.1.: Πείραμα με προπανόλη

Ο στόχος του πειράματος είναι ο προσδιορισμός του μέγιστου όγκου αέρα που μπορεί να συγκρατήσει το κάθε δείγμα στις δομές του.

Αρχικά η επιφάνεια προσαρμόζεται σε ένα σύρμα το οποίο είναι συνδεδεμένο με την ζυγαριά Sartorius BP 301S η οποία έχει ακρίβεια 0,1 mg και στην συνέχεια τοποθετείται μέσα σε ένα λουτρό νερού. Όταν η ένδειξη της ζυγαριάς σταθεροποιηθεί λαμβάνεται η μέτρηση. Στην συνέχεια η επιφάνεια παραλαμβάνεται και διαβρέχεται με καθαρή προπανόλη. Το στάδιο αυτό είναι απαραίτητο καθώς η προπανόλη εισέρχεται στις δομές της επιφάνειας διώχνοντας έτσι τον παγιδευμένο αέρα. Το δείγμα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και τοποθετείται πάλι στο λουτρό προς ζύγιση. Η διαφορά των δύο τιμών αντιστοιχεί στον όγκο του αέρα που μπορεί να παγιδεύσει η επιφάνεια. Σημαντικό ωστόσο είναι και η οπτική παρατήρηση των δειγμάτων κατά την δεύτερη μέτρηση μετά την προπανόλη καθώς φάνηκε ότι σε ορισμένα δείγματα δεν μπορεί να διαβραχεί όλη η επιφάνεια από την προπανόλη και ότι συνεχίζει να κρατάει μικρές ποσότητες αέρα. Αυτό παρατηρείται εύκολα οπτικά από την χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη της επιφάνειας όταν συγκρατεί αέρα μέσα στο νερό. Το πείραμα αυτό πραγματοποιήθηκε μόνο για τα δείγματα του Teflon[@] όπου και λόγω της τυχαιότητας της δομής τους δεν υπήρχε άλλος τρόπος υπολογισμού του παγιδευμένου αέρα. Η γεωμετρία των δομών των επιφανειών οι οποίες προέκυψαν από την λιθογραφία είναι γνωστή και έτσι μπορεί να υπολογιστεί ο κενός χώρος μεταξύ τους στον οποίο παγιδεύεται ο αέρας.

Κεφάλαιο 4.3.2.: Συσχέτιση παγιδευμένου αέρα με τον χρόνο βύθισης

Ο στόχος του πειράματος είναι η μελέτη της αντοχής του στρώματος του παγιδευμένου αέρα σε παρατεταμένη βύθιση σε υδατικό λουτρό.

Αρχικά η επιφάνεια προσαρμόζεται σε ένα σύρμα το οποίο είναι συνδεδεμένο με την ζυγαριά Sartorius BP 301S και στην συνέχεια τοποθετείται μέσα σε ένα λουτρό απιονισμένου νερού. Η πρώτη ένδειξη που λαμβάνεται με την βύθιση της επιφάνειας στο λουτρό ορίζεται ως τιμή αναφοράς . Κάθε επόμενη μέτρηση αφαιρείται από την μέτρηση αναφοράς και έτσι υπολογίζεται η μεταβολή που παρατηρείται στο χρονικό διάστημα των μετρήσεων. Η αύξηση στην τιμή του βάρους η οποία παρατηρείται οφείλεται στην μείωση του όγκου του στρώματος του παγιδευμένου αέρα που βρίσκεται πάνω στην επιφάνεια. Η συσχέτιση της μεταβολής του μετρούμενου βάρους με την μεταβολή του όγκου του παγιδευμένου αέρα φαίνεται παρακάτω.



Στο δείγμα ασκούνται οι παρακάτω δυνάμεις:

$$W = m_s \cdot g$$
 (Εξίσωση 5)

όπου m₅ η μάζα του δείγματος και g η επιτάχυνση της βαρύτητας.

$$N = m_i \cdot g$$
 (Εξίσωση 6)

όπου m_j η ένδειξη που αναγράφεται στην ζυγαριά και g η επιτάχυνση της βαρύτητας.

Η δύναμη της άνωσης που ασκείται από το περιβάλλον ρευστό (απιονισμένο νερό) στο δείγμα

$$A = \rho_{\nu\gamma\rho o\acute{\upsilon}} \cdot (V_s + V_{air}) \cdot g \qquad (E\xi i \sigma \omega \sigma \eta 7)$$

όπου ρ_{υγρού} η πυκνότητα του νερού σε θερμοκρασία 20 °C (ρ=0,998 gr/cm³), V_s ο όγκος του δείγματος, V_{air} ο όγκος του παγιδευμένου αέρα πάνω στην επιφάνεια του δείγματος και g η επιτάχυνση της βαρύτητας.

Από την ισορροπία δυνάμεων στον δείγμα προκύπτει η παρακάτω εξίσωση (Εξίσωση 8).

$$\begin{split} N+A &= W \qquad (\textit{E}\{\textit{i}\sigma\omega\sigma\eta~8) \\ m_j \cdot g + \rho_{\upsilon\gamma\rhoo\acute{\upsilon}} \cdot (V_s + V_{air}) \cdot g &= m_s \cdot g \\ m_j &= m_s - \rho_{\upsilon\gamma\rhoo\acute{\upsilon}} \cdot (V_s + V_{air}) \qquad (\textit{E}\{\textit{i}\sigma\omega\sigma\eta~9) \end{split}$$

Για διαφορετικούς χρόνους έχουμε:

Για t=t₁

$$m_{j1} = m_s - \rho_{vγρoύ} \cdot (V_s + V_{air1})$$
(Εξίσωση 10)

Για t=t₂

$$m_{j2} = m_s - \rho_{vγρoύ} \cdot (V_s + V_{air2})$$
(Εξίσωση 11)

Επομένως αφαιρώντας τις σχέσεις 10 και 11 προκύπτει η σχέση που υπολογίζει την μεταβολή του όγκου του παγιδευμένου αέρα συναρτήσει της μεταβολής του βάρους που προκύπτει από την ένδειξη της ζυγαριάς.

$$m_{j2} - m_{j1} = \rho_{\nu \gamma \rho o \dot{\nu}} \cdot (V_{air1} - V_{air2})$$
(Εξίσωση 12)

Κεφάλαιο 4.4.: Πειράματα ηλεκτροδιαβροχής (electrowetting)

Στόχος των πειραμάτων ηλεκτροδιαβροχής είναι η μελέτη της αλλαγής ικανότητας διαβροχής μιας δομημένης επιφάνειας σε σχέση με την άσκηση δυναμικού πεδίου.

Η πειραματική διάταξη στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα αποτελεί μια μεταλλική βάση στην οποία προσαρμόζεται η επιφάνεια και ένα ηλεκτρόδιο το οποίο βυθίζεται στην σταγόνα νερού η οποία έχει τοποθετηθεί πάνω στην επιφάνεια. Η μεταλλική βάση και το ηλεκτρόδιο είναι συνδεδεμένα με μια πηγή σταθερού δυναμικού. Καθώς η διαφορά δυναμικού αυξάνεται η μεταβολή στην γωνία επαφής της σταγόνας παρατηρείται με την βοήθεια μιας κάμερας υψηλής ανάλυσης (imaging source DFK 41BF02) (Εικόνα 20). Σε κάθε εικόνα που λαμβάνεται για τα διαφορετικά εφαρμοζόμενα δυναμικά μετράται η γωνία επαφής με την βοήθεια ενός λογισμικού επεξεργασίας εικόνας το οποίιο έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριο.



Εικόνα 20: Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα της ηλεκτροδιαβροχής.

Κεφάλαιο 5: Παρουσίαση και συζήτηση αποτελεσμάτων

Κεφάλαιο 5.1.: Πειράματα μέτρησης γωνίας επαφής και γωνίας κύλισης

Όλα τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς την στατική γωνία επαφής και ως προς την γωνία κύλισης και τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Α. Επιφάνειες που κατασκευάστηκαν με την χάραξη με laser.

Στην περίπτωση των επιφανειών του Teflon έχουμε δύο διαφορετικά δείγματα. Το δείγμα Α έχει κατασκευαστεί και με κάθετη και με οριζόντια χάραξη ενώ το δείγμα Β έχει χαραχθεί μόνο προς την μια κατεύθυνση.



Εικόνα 21: Απεικόνιση της επιφάνειας Α όπως λήφθηκε από οπτικό μικροσκόπιο.



Εικόνα 22: Απεικόνιση της επιφάνειας Β όπως λήφθηκε από οπτικό μικροσκόπιο.

Δείγμα	Γωνία επαφής (deg)	Γωνία κύλισης (deg)
Α	142	9-10
В	147	<5

Πίνακας 2: Αποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων Teflon.

Από την μέτρηση της γωνίας επαφής παρατηρούμε ότι λόγω του τρόπου εγχάραξης των επιφανειών στο **δείγμα A** δεν είναι δυνατό να παρατηρηθεί με ακρίβεια το σημείο επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια, οπότε η γωνία υπολογίζεται σε ένα σημείο πιο ψηλά. Το γεγονός αυτό οδηγεί στην εκτίμηση σημαντικά μικρότερης γωνίας επαφής από ότι είναι στην πραγματικότητα. Επιπλέον στο **δείγμα B** ήταν πρακτικά δύσκολο να μετρηθεί γωνία κύλισης καθώς ήταν πολύ μικρή και η σταγόνα κυλούσε αμέσως μόλις ξεκίναγε η βάση του γωνιομέτρου να στρέφεται. Λαμβάνοντας υπόψη τις μετρήσεις στις γωνίες επαφής και τις γωνίες κύλισης όλα τα δείγματα και των δύο κατηγοριών μπορούν να χαρακτηριστούν ως υπερυδρόφοβα.

Β. Επιφάνειες που προέκυψαν από την τεχνική της φωτολιθογραφίας (UV-NIL).

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τα δείγματα που κατασκευάστηκαν με την τεχνική της UV-λιθογραφίας. Στον πρώτο πίνακα (Πίνακας 3) φαίνεται η περιγραφή των δειγμάτων με βάση τα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους και στη συνέχεια στους Πίνακες 4 και 6 τα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από την μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής και της γωνίας κύλισης για τις δομές αυτές χωρίς και με επικάλυψη από σιλάνιο.

Δείγμα	Σχήμα Δομών	Ύψος Δομών	Διάμετρος	Απόσταση από
			δομών	κορυφή σε
				κορυφή
Flat Ormo	Η επιφάν	εια είναι επίπεδη.	Δεν έχει κάποια τρ	ραχύτητα.
Black Silicon	Στην επιφάνει	ια υπάρχει τυχαία ⁻	τραχύτητα μερικών	ν νανομέτρων.
Pillars 4/4	Κυλινδρικοί	4 µm	4µm	11 µm
	πυλώνες			
Pillars 10/10	Κυλινδρικοί	10 µm	10 µm	25 μm
	πυλώνες			
Pillars 10/20	Κυλινδρικοί	20 µm	10 µm	25 μm
	πυλώνες			
Pillars 10/30	Κυλινδρικοί	30 µm	10 µm	25 μm
	πυλώνες			
Squares	Τετράγωνοι	40 µm	40 µm	115 μm
40/115/40	πυλώνες			
Squares	Τετράγωνοι	60 µm	40 µm	115 μm
40/115/60	πυλώνες			
Pillars	Κυλινδρικοί	40 µm	60 µm	170 µm
60/170/40	πυλώνες			
Pillars	Κυλινδρικοί	60 µm	60 µm	170 µm
60/170/60	πυλώνες			

Πίνακας 3: Περιγραφή μορφολογικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων που μελετήθηκαν.

Τα χαρακτηριστικά των δομών επιλέχθηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε σε όλα τα δείγματα να έχουμε τον ίδιο συντελεστή f, δηλαδή ο λόγος της επιφάνειας του στερεού η οποία διαβρέχεται από την σταγόνα προς την συνολική επιφάνεια να είναι σταθερός.

Δείγμα	Γωνία επαφής (deg)	Γωνία κύλισης (deg)
Flat Ormo	70	Πολύ μεγάλη. Η σταγόνα δεν κύλισε.
Black Silicon	115	Πολύ μεγάλη. Η σταγόνα δεν κύλισε.
Pillars 4/4	152	>20
Pillars 10/10	120	Η σταγόνα κάθεται αμέσως σε κατάσταση Wenzel
Pillars 10/20	98	Η σταγόνα κάθεται αμέσως σε κατάσταση Wenzel
Pillars 10/30	105	Η σταγόνα κάθεται αμέσως σε κατάσταση Wenzel
Squares 40/115/40	152	13
Squares 40/115/60	155	>20
Pillars 60/170/40	155	10
Pillars 60/170/60	150	Πολύ μεγάλη. Η σταγόνα δεν κύλισε.

Πίνακας 4: Αποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων τα οποία παρήχθησαν με την τεχνική της UV-λιθογραφίας χωρίς κάποια επικάλυψη.

Στο σημείο αυτό να πρέπει να σημειωθεί ότι η γωνία η οποία υπολογίζεται στο δείγμα Flat Ormocomp αντιστοιχεί στην γωνία Young του υλικού. Επίσης παρατηρήθηκε ότι στις δομές των pillars 10/10 , 10/20 και 10/30 η σταγόνα δεν μπορούσε να παραμείνει στην κατάσταση Cassie-Baxter και κατέρρεε στην κατάσταση Wenzel.

Γνωρίζοντας την γεωμετρία των δομών και τις τιμές κάθε διάστασης και έχοντας υπολογίσει την γωνία Young του υλικού (Flat ormo=70°) μπορούν να υπολογιστούν οι θεωρητικές τιμές που αναμένεται να λάβει σε κάθε γεωμετρία η γωνία επαφής με βάση την εξίσωση Cassie-Baxter η οποία προκύπτει ίδια για όλα τα δέιγματα αφού ο συντελεστής f είναι κοινός.

Δείγμα	Θεωρητικά	Πειραματικά
	υπολογιζόμενη γωνία	Υπολογιζόμενη γωνία
	(deg)	(deg)
Pillars 4/4	155	152
Squares 40/115/40	155	152
Squares 40/115/60	155	155
Pillars 60/170/40	155	155
Pillars 60/170/60	155	150

Πίνακας 5: Σύγκριση θεωρητικά και πειραματικά υπολογιζόμενων γωνίων επαφής.

Από την σύγκριση φαίνεται ότι οι πειραματικές τιμές πλησιάζουν τις θεωρητικά αναμενόμενες

Στην συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της επικάλυψης με σιλάνιο τόσο στην γωνία επαφής όσο και στην γωνία κύλισης κάποιων χαρακτηριστικών γεωμετριών.

Δείγμα	Γωνία επαφής (deg)	Γωνία κύλισης (deg)
Treated Flat Ormo	115	20-30
Treated Black Silicon	145	Πολύ μεγάλη. Η σταγόνα δεν κύλισε.
Treated Pillars 4/4	160	8
Treated Pillars 10/10	160	7-8
Treated Squares 40/115/40	154	8

Πίνακας 6: Αποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων τα οποία παρήχθησαν με την τεχνική της UV-λιθογραφίας χωρίς κάποια επικάλυψη.

Από τις παραπάνω μετρήσεις φαίνεται ότι η επικάλυψη με σιλάνιο βελτιώνει σημαντικά την υπερυδρόφοβη συμπεριφορά των επιφανειών. Συγκεκριμένα στα δείγματα Treated Flat Ormocomp και Treated Black Silicon βελτιώθηκε σημαντικά η γωνία επαφής ενώ στην γωνία κύλισης δεν υπήρξε κάποια ιδιαίτερη βελτίωση. Αντιθέτως στα δείγματα Treated Pillars 4/4 και Treated Squares 40/115/40 η κατεργασία με σιλάνιο δεν φάνηκε να επηρέαζει την γωνία επαφής ωστόσο βελτίωσε σημαντικά στην γωνία κύλισης. Στο δείγμα Treated Pillars 10/10 η επικάλυψη με σιλάνιο βοήθησε στην σταθεροποίηση της σταγόνας στην κατάσταση Cassie-Baxter. Αντίστοιχα και με τα παραπάνω θεωρούμε ως γωνία Young του υλικού αυτή που αντιστοιχεί στο δείγμα Treated Flat Ormocomp δηλαδή τις 115° και υπολογίζουμε την θεωρητική γωνία επαφής για τις δομές.

Δείγμα	Θεωρητικά	Πειραματικά
	υπολογιζόμενη γωνία	Υπολογιζόμενη γωνία
	(deg)	(deg)
Treated Pillars 4/4	164	160
Treated Pillars 10/10	164	160
Treated Squares 40/115/40	164	154

Πίνακας 7: Σύγκριση θεωρητικά και πειραματικά υπολογιζόμενων γωνίων επαφής.

Παρατηρούμε ότι οι πειραματικά προσδιοριζόμενες τιμές είναι πολύ κοντά στην θεωρητική γωνία Cassie.

Στην συνέχεια επιλέχθηκαν οι δομές Pillars 4/4, Pillars 60/170/40, Squares 40/115/40 και Pillars 10/10 και μελετήθηκε η επίδραση στην γωνία επαφής και γωνία κύλισης διαφορετικών επικαλύψεων (με σιλάνιο και με οξυγόνο μετά από την κατεργασία με πλάσμα) καθώς και η ύπαρξη νανοτραχύτητας (δομές TM5 και Black Silicon (BS)) πάνω στις ήδη υπάρχουσες δομές. Τέλος επιλέχτηκε ο συνδυασμός των δομών Pillars 10/10 με τραχύτητα Black Silicon και μελετήθηκε η στατική γωνία επαφής και η γωνία κύλισης χωρίς επιπλέον επικάλυψη σε σύνηθη πολυμερή.

• Δομές Pillars 4/4:

Δείγμα	Γωνία επαφής (deg)	Γωνία κύλισης (deg)
Pillars 4/4	152	>20
Treated Pillars 4/4	160	8
O2 treated Pillars 4/4	152	9-10
Polyprolynele pillars 4/4	120	Πολύ μεγάλη καθώς η σταγόνα καταρρέει στην κατάσταση Wenzel.

Πίνακας 8: Σύγκριση αποτελεσμάτων για τις δομές Pillars 4/4 με βάση τις διαφορετικές επικαλύψεις και την αποτύπωση των δομών σε φιλμ πολυπροπυλενίου.

Τα δείγματα με τις επικαλύψεις εμφανίζουν βελτιωμένη γωνία επαφής από το αρχικό δείγμα χωρίς επικάλυψη και φανερά βελτιωμένη γωνία κύλισης. Η επιφάνεια η οποία κατασκευάστηκε από πολυπροπυλένιο δεν εμφάνισε υπερυδρόφοβα χαρακτηριστικά καθώς η σταγόνα δεν μπορούσε να διατηρήσει την κατάσταση Cassie-Baxter.

• Δομές Pillars 60/170/40:

Δείγμα	Γωνία επαφής (deg)	Γωνία κύλισης (deg)
Pillars 60/170/40	155	10
Treated Pillars 60/170/40	155	7
O2 treated Pillars	155	9-10
60/170/40		

Πίνακας 9: Σύγκριση αποτελεσμάτων για τις δομές Pillars 60/170/40 με βάση τις διαφορετικές επικαλύψεις.

Στις δομές των Pillars 60/170/40 η χρήση επιπλέον επικάλυψης των επιφανειών δεν φάνηκε να επηρεάζει την υπερυδροφοβικότητα της επιφάνειας.

Δείγμα	Γωνία επαφής (deg)	Γωνία κύλισης (deg)
BS+Squares 40/115/40	120	Πολύ μεγάλη καθώς η σταγόνα καταρρέει στην κατάσταση Wenzel.
Treated BS+Squares 40/115/40	158	6-7
TM5+Squares 40/115/40	115	Πολύ μεγάλη καθώς η σταγόνα καταρρέει στην κατάσταση Wenzel.
Treated TM5+Squares 40/115/40	162	5-6

• Ιεραρχημένες 3D δομές: Squares 40/115/40 με τραχύτητα TM5 και Black Silicon

Πίνακας 10: Σύγκριση αποτελεσμάτων για τις δομές Squares 40/115/40 με βάση την διαφορά στην επιπλέον τραχύτητα και στην χρήση ή μη επικάλυψης σιλανίου.

Στα παραπάνω δείγματα δεν παρατηρήθηκε διαφορά στην χρήση των διαφορετικών νανοδομών TM5 και Black Silicon σε σχέση με την γωνία επαφής και την γωνία κύλισης. Ωστόσο και στις δύο περιπτώσεις η χρήση επικάλυψης με σιλάνιο ενίσχυσε και σταθεροποίησε την υπερυδροφοβικότητα των επιφανειών.

Δείγμα	Γωνία επαφής (deg)	Γωνία κύλισης (deg)	Γωνία επαφής
			υλικού (deg)
Pillars 10/10	120	Πολύ μεγάλη καθώς η σταγόνα καταρρέει στην κατάσταση Wenzel.	70
Treated Pillars 10/10	160	7-8	115
O2 treaetd pillars 10/10	158	8-10	-
BS+pillars 10/10 Polyprolylene (PP)	150	5-6	105
BS+pillars 10/10 Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	120	Πολύ μεγάλη καθώς η σταγόνα καταρρέει στην κατάσταση Wenzel.	70
BS+pillars 10/10 Polytetrafluoroethylene (PTFE)	160	8-10	110
BS+pillars 10/10 Polyethylene terephthalate (PET)	100	Πολύ μεγάλη καθώς η σταγόνα καταρρέει στην κατάσταση Wenzel.	72
BS+pillars 10/10 Cellulose acetate	115	Πολύ μεγάλη καθώς η σταγόνα καταρρέει στην κατάσταση Wenzel.	65

• Δομές Pillars 10/10 και 3D ιεραρχημένες δομές με τραχύτητα Black Silicon.

Πίνακας 11: Σύγκριση αποτελεσμάτων για τις δομές Pillars 10/10 με βάση την χρήση ή μη επικάλυψης καθώς και μελέτη της χρήσης επιπλέον τραχύτητας και μεταφοράς των δομών σε φιλμ κοινών πολυμερών. Από τις παραπάνω μετρήσεις φάνηκε ότι η δομή των Pillars 10/10 δίνει υψηλή γωνία επαφής και χαμηλή γωνία κύλισης με την χρήση επιπλέον επικάλυψης. Επιπλέον ο συνδυασμός των δομών Pillars 10/10 με την τραχύτητα Black Silicon δοκιμάστηκε σε πέντε διαφορετικά πολύμερή. Στα πολυμερή πολυπροπυλένιο (PP) και πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) ο συνδυασμός αυτός έδωσε εξαιρετικά σταθερές υπερυδρόφοβες επιφάνειες, χωρίς την ανάγκη για επιπλέον επικάλυψη. Τα πολυμερή τα οποία έδωσαν και τα θετικότερα αποτελέσματα ήταν και αυτά τα οποία εμφάνιζαν την μεγάλυτερη γωνία Young (για το πολυπροπυλένιο η γωνία Young έχει υπολογιστεί στις 105° ενώ για το πολυτετραφθοροαιθυλένιο στις 110°).

Γ. Επιφάνειες με δομή «μανιταριών»

Στην συνέχεια μελετήθηκαν ως προς την γωνία επαφής και την γωνία κύλισης τα δείγμα με τις δομές «μανιταριών» τα οποία κατασκευάστηκαν με την μέθοδο της ηλεκτρολυτικής επίστρωσης. Στα δείγματα μελετήθηκε η σχέση του χρόνου παραμονής και συνεπώς του μεγέθους των δομών με την γωνία επαφής και την γωνία κύλισης καθώς και η σύγκριση των δομών που έχουν επικάλυψη σιλανίου και μη. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται συνοπτικά στα παρακάτω διαγράμματα.



Γράφημα 1: Διάγραμμα σύγκρισης της στατικής γωνίας επαφής σε συνάρτηση με τον χρόνο παραμονής στο στάδιο της ηλεκτρολυτικής επίστρωσης.

Στο Γράφημα 1 το οποίο αντιστοιχεί σε επιφάνειες χωρίς κάποια επιπλέον επικάλυψη φάνηκε ότι η μέγιστη γωνία επαφής λαμβάνεται από τις δομές οι οποίες προκύπτουν για τις 5 ώρες παραμονής. Σε όλες τις επιφάνειες ανεξαρτήτου χρόνου παραμονής η υστέρηση της γωνίας επαφής είναι πολύ μεγάλη καθώς η σταγόνα μεταβαίνει πολύ εύκολα στην κατάσταση Wenzel.


Γράφημα 2: Διάγραμμα σύγκρισης της στατικής γωνίας επαφής σε συνάρτηση με τον χρόνο παραμονής στο στάδιο της ηλεκτρολυτικής επίστρωσης.

Στο Γράφημα 2 φαίνεται η εξάρτηση της στατικής γωνίας επαφής σε συνάρτηση του χρόνου παραμονής στην ηλεκτρολυτική επίστρωση όπου επηρεάζει άμεσα την διάμετρο των δομών σε δομές οι οποίες είναι επικαλυμένες με σιλάνιο. Την μέγιστη γωνία εμφανίζει η επιφάνεια με χρόνο παραμονής τις 3 ώρες. Η επιφάνεια αυτή μαζί με την επιφάνεια η οποία αντιστοιχεί στις 4 ώρες χρόνο παραμονής ήταν οι μοναδικές στις οποίες η σταγόνα παρέμενε στην κατάσταση διαβροχής Cassie-Wenzel. Ωστόσο ενώ στην επιφάνεια η οποία αντιστοιχεί σε χρόνο παραμονής 3 ώρες η γωνία κύλισης υπολογίστηκε στις 15-16 μοίρες στην επαφάνεια η οποία αντιστοιχεί στις 4 ώρες χρόνο παραμονής η υστέρηση ήταν πολύ μεγάλη. Κεφάλαιο 5.2.: Πειράματα παγιδευμένου αέρα

Κεφάλαιο 5.2.1.: Πείραμα με προπανόλη

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται ο όγκος του παγιδευμένου αέρα που συγκρατούν οι δομές του Teflon.



Γράφημα 3: Όγκος του αέρα που παγιδεύεται στις δομές των επιφανειών του Teflon

Φαίνεται ότι και τα δύο δείγματα παγιδεύουν την ίδια ποσότητα αέρα στις δομές τους, με το δείγμα Β να εμαφνίζει περισσότερο επαναλήψιμα αποτελέσματα.

Κεφάλαιο 5.2.2.: Συσχέτιση παγιδευμένου αέρα με τον χρόνο βύθισης

Στη συνέχεια μετρήθηκε η μεταβολή του όγκου του παγιδευμένου αέρα κατά την βύθιση στο νερό σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Η επιφάνεια Α έχει προκύψει τόσο από την κατακόρυφη όσο και από την κάθετη κίνηση της δέσμης του λέιζερ και τα αποτελέσματα των μετρήσεων της χρονικής εξάρτησης του παγιδευμένου αέρα φαίνονται στο Γραφήματα 4. Σε αντίθεση, τα αποτελέσματα της επιφάνειας Β η οποία έχει κατασκευαστεί μόνο με την κίνηση της δέσμης του laser στην μια διεύθυνση παρουσιάζονται στο Γράφημα 5.



Γράφημα 4: Χρονική εξέλιξη του παγιδευμένου αέρα στις δομές της επιφάνειας Α.



Γράφημα 5: Χρονική εξέλιξη του παγιδευμένου αέρα στις δομές της επιφάνειας Β.

Παρατηρούμε ότι στα δείγματα αυτά η μεταβολή του παγιδευμένου όγκου αέρα συμπίπτει με τις τιμές οι οποίες υπολογίστηκαν κατά το πείραμα με την προπανόλη. Ωστόσο στην περίπτωση της επιφάνειας Α ο απαιτούμενος χρόνος είναι μόλις 8 ώρες ενώ στην επιφάνεια Β ο χρόνος ο οποίος χρειάζεται για να φύγει η ποσότητα του παγιδευμένου αέρα πλησιάζει την μια ημέρα.

Κεφάλαιο 5.3.: Πειράματα ηλεκτροδιαβροχής

Αρκετές από τις δομές οι οποίες χαρακτηρίστηκαν παραπάνω ελέχθηκαν και στα πειράματα της ηλεκτροδιαβροχής. Κατά την ηλεκτροδιαβροχή δημιουργείται τοπικά μεγάλη πίεση στην σταγόνα και έτσι μπορούμε να ελέγξουμε την αντοχή μιας υπερυδρόφοβης επιφάνειας. Μια επιφάνεια μπορεί να εμφανίσει μια από τις παρακάτω συμπεριφορές κατά τον έλεγχό της σε ένα πείραμα ηλεκτροδιαβροχής (electrowetting).

- a. Η γωνία επαφής να μην αλλάζει με την επιβολή δυναμικού καθώς το κατώφλι
 δυναμικού U_{th} είναι αρκετά μεγάλο όπως και το κρίσιμο δυναμικό κατάρρευσης.
- b. Η γωνία επαφής μεταβάλλεται απότομα καθώς η σταγόνα μεταβαίνει από την κατάσταση Cassie στην κατάσταση Wenzel. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό υπερβαίνει το δυναμικό κατάρρευσης.
- c. Η γωνία επαφής μεταβάλλεται με την εφαρμογή δυναμικού ωστόσο κατά την επαναφορά του δυναμικού δεν διαπιστώνεται και επαναφορά στην γωνία επαφής.
- Η γωνία επαφής μεταβάλλεται με την επιβολή δυναμικού και επιστρέφει όταν το δυναμικό δεν ασκείται πλέον.

Α. Αποτελέσματα πειραμάτων ηλεκτροδιαβροχής για δομές 2D

Treated Pillars 10/10

Παρατηρείται μείωση της γωνίας επαφής με την αύξηση του δυναμικού η οποία ωστόσο δεν είναι ομαλή αλλά συμβαίνει απότομα χωρίς να ακολουθείται η εξίσωση Lippmann. Με την άρση της εφαρμογής του δυναμικού η γωνία επαφής δεν επανέρχεται, δεν διαπιστώνεται λοιπόν ικανότητα αντιστροφής του φαινομένου.



Voltage: 0 V Γωνία επαφής: 157 deg



Voltage: 200 V Γωνία επαφής: 138 deg



Voltage: 0 V Γωνία επαφής: 139 deg

O₂ treated Pillars 10/10

Στην επιφάνεια παρατηρείται απότομη μείωση της γωνίας επαφής σε αρκετά υψηλά δυναμικά χωρίς ωστόσο να καταρρέει η σταγόνα στην κατάσταση Wenzel. Το φαινόμενο της αντίστροφης ηλεκτροδιαβροχής δεν εμφανίζεται.



Voltage: 0 V

Γωνία επαφής: 159 deg



Voltage: 280 V

Γωνία επαφής: 159 deg



Voltage: 610 V

Γωνία επαφής: 135 deg



Voltage: 0 V

Γωνία επαφής: 135 deg

Treated Pillars 4/4

Παρατηρείται μείωση της γωνίας επαφής με την αύξηση του δυναμικού η οποία ωστόσο δεν είναι ομαλή αλλά συμβαίνει απότομα χωρίς να ακολουθείται η εξίσωση Lippmann. Με την άρση της εφαρμογής του δυναμικού η γωνία επαφής δεν επανέρχεται, δεν διαπιστώνεται λοιπόν ικανότητα αντιστροφής του φαινομένου. Σε τιμές δυναμικού μεγαλύτερες από τα 200 V παρατηρείται υδρόλυση της σταγόνας.



Voltage: 0 V Γωνία επαφής: 155 deg

Voltage: 165 V Γωνία επαφής: 143 deg

Voltage: 0 V Γωνία επαφής: 141 deg

O₂ treated pillars 4/4

Η γωνία επαφής αλλάζει απότομα καθώς αυξάνεται η τάση η οποία εφαρμόζεται ωστόσο η σταγόνα παραμένει στην κατάσταση Cassie. Η μεταβολή της γωνίας επαφής δεν ακολουθεί την εξίσωση Lippmann. Δεν παρατηρείται το φαινόμενο της αντίστροφης ηλεκτροδιαβροχής.



Voltage: 0 V Γωνία επαφής: 150 deg

Voltage: 300 V

Γωνία επαφής: 142 deg

Voltage: 0 V Γωνία επαφής: 141 deg

Treated Pillars 60/170/40

Η γωνία επαφής μεταβάλλεται ελάχιστα με την εφαρμογή τάσης και στην συνέχεια καταρρέει απότομα στην κατάσταση Wenzel για δυναμικά πάνω από 290 V.



Voltage: 0 V Γωνία επαφής: 160 deg



Voltage: 165 V Γωνία επαφής: 155 deg



Voltage: >290 V

Η σταγόνα καταρρέει

O₂ Treated Pillars 60/170/40

Η γωνία επαφής μεταβάλεται ελάχιστα με την εφαρμογή τάσης και στην συνέχεια καταρρέει απότομα στην κατάσταση Wenzel για δυναμικά πάνω από 290 V.





Voltage: 0 V

Γωνία επαφής: 150 deg

Voltage: 200 V

Γωνία επαφής: 147 deg

Voltage application: 280 V Η σταγόνα καταρρέι

Β. Αποτελέσματα πειραμάτων ηλεκτροδιαβροχής για δομές 3D

Treated BS+Squares 40/115/40

Η μεταβολή στην γωνία επαφής συμβαίνει απότομα σε δύο στάδια. Στο δεύτερο στάδιο φαίνεται ότι η σταγόνα καταρρέει στην κατάσταση Wenzel.



Voltage application: 0 V Contact angle: 157 deg

Voltage application: 305 V Contact angle: 148 deg

> Voltage application: 370 V Contact angle: droplet collapses

BS+pillars 10/10 (polypropylene)

Για μηδενική εφαρμογή τάσης στην επιφάνεια μετράται η γωνία επαφής και υπολογίζεται 135°. Όσο η τάση αυξανόταν στην διάρκεια του πειράματος η γωνία επαφής μειωνόταν μέχρι τις 112° στα 320 V. Στην συνέχεια η εφαρμογή τάσης αφαιρέθηκε και η γωνία επαφής επανήλθε στις 134° σχεδόν στην αρχική κατάσταση. Φαίνεται λοιπόν η ικανότητα εμφάνισης του φαινομένου της αντίστροφης ηλεκτροδιαβροχής στο συγκεκριμένο δείγμα.







Voltage: 0 V Γωνία επαφής: 135 deg

Voltage: 320 V Γωνία επαφής: 112 deg

Voltage: 0 V

Γωνία επαφής: 134 deg

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν εξήχθησαν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

A. Δομές Teflon κατεργασμένες με δέσμη laser

Με βάση την μελέτη που έγινε για τα δείγματα του Teflon A και B όπου έγινε η σύγκριση των γωνιών επαφής και κύλισης καθώς και της ποσότητας του παγιδευμένου αέρα κατά την βύθιση σε νερό αλλά και του χρόνου που αυτός χρειάζεται για να διαρρεύσει από τις δομές της επιφάνειας.

Η εγχάραξη και προς τις δύο κατευθύνσεις δημιουργεί ουσιαστικά τις μικροδομές τύπου «σπόγγου» στο ίδιο ύψος σε όλη την επιφάνεια ενώ η χάραξη στην μια μόνο κατεύθυνση δημιουργεί κοιλάδες στην επιφάνεια οι οποίες είναι καλυμμένες και αυτές με την σειρά τους με μικροδομές τύπου «σφουγγάρι». Η διάταξη αυτή φαίνεται να σταθεροποιεί τον παγιδευμένο αέρα μέσα στις δομές και για αυτό απαιτείται περισσότερος χρόνος για την απομάκρυνσή του. Το δείγμα Α έχασε τον παγιδευμένο αέρα σε ένα διάστημα 8 ωρών ενώ το δείγμα Β για τον ίδιο όγκο αέρα χρειάζονταν περίπου μια ημέρα.

B. Επιφάνειες παραγόμενες με την τεχνική της φωτολιθογραφίας, 2D -3D δομές, δομές μανιτάρια.

Οι καθορισμένες 2D δομές οι οποίες παράχθηκαν με την τεχνική της φωτολιθογραφίας οι οποίες είχαν σταθερό τον συντελεστή f, δηλαδή τον λόγο της επιφάνειας του στερεού η οποία διαβρέχεται από την σταγόνα προς την συνολική επιφάνεια έδειξαν εξάρτηση της υστέρησης της γωνίας επαφής από την περίμετρο της γραμμής επαφής (contact line) με την σταγόνα. Επιπλέον η χαμηλή γωνία κύλισης καθώς και η διατήρηση της κατάστασης Cassie δεν ήταν εφικτή χωρίς την χρήση επιπλέον επικάλυψης για την αύξηση της γωνίας Young. Ο έλεγχος των δομών αυτών στο πείραμα της ηλεκτροδιαβροχής έδωσε απότομες αλλαγές στην γωνία επαφής οι οποίες συνδέονται με την υψηλή πρόσφυση της σταγόνας στην επιφάνεια και τα ενεργειακά φράγματα που πρέπει να υπερνικηθούν για να μεταβληθεί η γωνία επαφής. Για να καταφέρουμε να αλλάζουμε την γωνία επαφής πιο ομαλά θα πρέπει να μειωθεί η υστέρηση της επιφάνειας. Αυτό θα μπορούσε να επιτευχθεί με την κατασκευή όχι τόσο αιχμηρών δομών.

Οι 3D δομές, ο συνδυασμός δηλαδή των βασικών 2D δομών με επιπλέον τραχύτητα της τάξης των νανομέτρων, σε συνδυασμό με την χρήση επικάλυψης σιλανίου εμφάνισαν αυξημένη υπερυδροφοβικότητα και σταθερότητα της κατάστασης διαβροχής Cassie. Η μεταφορά τέτοιων δομών σε συνήθη πολυμερή χωρίς την χρήση επιπλέον επικάλυψης αποδείχθηκε εφικτή όταν τα πολυμερή τα οποία χρησιμοποιούνται εμφανίζουν υδρόφοβη συμπεριφορά όπως το πολυπροπυλένιο (PP) και το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE). Η χαμηλή πρόσφυση της σταγόνας στις επιφάνειες αυτές έδωσε την δυνατότητα για την αντιστρέψιμη ηλεκτροδιαβροχή, όπως στο δείγμα BS+pillars 10/10 (polypropylene) όπου η γωνία επαφής αρχικά μετρήθηκε στις 135° ενώ με την εφαρμογή δυναμικού στα 320 V η γωνία επαφής μειώθηκε στις 112° και επανήλθε στις 134° με την άρση της εφαρμογής του δυναμικού.

Οι δομές σε σχήμα «μανιταριών», αν και προήλθαν από έναν αρκετό οικονομικό τρόπο παρασκευής μεταλλικών μασκών ο οποίος θα μπορούσε να μειώσει αισθητά το κόστος κατασκευής τέτοιων υπερυδρόφοβων επιφανειών, εμφάνισαν χαμηλές γωνίες επαφής και υψηλή υστέρηση της γωνίας επαφής. Το γεγονός αυτό τις καθιστά ακατάλληλες για χρήσεις οι οποίες απαιτούν σταθερές υπερυδρόφοβες επιφάνειες.

88

Προοπτικές για μελλοντική έρευνα

Για τον ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό των υπερυδρόφοβων επιφανειών που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία με σκοπό την εφαρμογή τους σε κλάδους όπως αυτός της ναυτιλίας προτείνονται τα ακόλουθα πειράματα.

- Η μελέτη αντοχής του παγιδευμένου στρώματος αέρα πάνω στην επιφάνεια όταν αυτή βυθίζεται σε νερό και κάτω από την άσκηση πίεσης. Με το πείραμα αυτό είναι δυνατό να υπολογιστεί η κρίσιμη πίεση κάτω από την οποία το νερό διαβρέχει τις δομές της επιφάνειας.
- Η κατασκευή καναλιών στα οποία στην εσωτερική πλευρά θα έχει γίνει επικάλυψη
 με την προς χαρακτηρισμό επιφάνεια για την μελέτη της μείωσης της πτώσης
 πίεσης που απαιτείται για την ροή νερού μέσω του καναλιού.
- Η μελέτη της ικανότητας προσκόλλησης και ανάπτυξης μικροοργανισμών στις υπερυδρόφοβες επιφάνειες όταν αυτές βρίσκονται βυθισμένες σε υδατικό διάλυμα πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά και σύγκριση των αποτελεσμάτων με εμπορικά προϊόντα.

Παράρτημα

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής και της συνεργασίας με το Καταλανικό Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας της Βαρκελώνης (Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology ICN2) ένα μέρος της έρευνας που πραγματοποιήθηκε παρουσιάστηκε στο 63° Διεθνές Συνέδριο "Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication" το οποίο έλαβε χώρα τον Μάιο του 2018 στο Πουέρτο Ρίκο καθώς και με παρουσίαση poster στο 44° Συνέδριο " Micro- and Nano- Engineering" που έλαβε χώρα τον Σεπτέμβριο του 2018 στην Κοπεγχάγη.

Amphiphobic nanoimprinted surfaces showing reversible contact angle modification in electrowetting

<u>N. Kehagias</u>¹, Z. Lamprakou², M. Guttman³, A. Fernandez^{1,4}, A. Francone¹, N. T. Chamakos, C. M. Sotomayor Torres^{1,5}, A. Papathanasiou²

¹Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology (ICN2), CSIC and BIST, Campus UAB, Bellaterra, 08193 Barcelona, Spain

² National Technical University of Athens, Zografou Campus, 15780, Athens, Greece ³Karlsruhe Institute of Technology (KIT), D-76344 Eggenstein Leopoldshafen, Germany

⁴ Iberian National laboratory (INL), Av. Mestre José Veiga s/n 4715, 330 Braga, Portugal

⁵ICREA, Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats, 08010 Barcelona, Spain

Numerous studies have demonstrated super-hydrophobic surfaces with water contact angles greater than 150° and low water contact angle hysteresis^{1,2}. However, engineered surfaces, that show low affinity toward most of the low surface tension liquids like oils, are not achievable unless re-entrant or overhang structures in addition to surface roughness and low surface energy surfaces are provided. A liquid cannot enter a pattern with an overhang structure because of the capillary force at the solid/liquid interface near the structure. As a result, the liquid cannot touch the bottom of the pattern and a layer with trapped air is formed on the surface^{3,4}.

We report a novel fabrication method to realize overhanging structures by means of ultraviolet nanoimprint lithography (UV-NIL). Combining UV photolithography and a one-step electrodeposition process we produced our master molds containing Nickel mushroom-like structures (Fig. 1). Subsequently, a negative soft PDMS stamp was copied from the nickel master molds and successfully replicated in a hybrid resist material namely Ormocomp. Full characterization of our produced surfaces by means of water or oil contact angle and electrowetting measurements demonstrate the ability to generate surfaces with amphiphobic properties based on the overhanging nature of our produced structures. Our topographical morphology was sufficient to generate a superhydrophobic state of water due to the fact that the overhang structures promoted air trapping creating a composite interface. Using low surface tension of oils we demonstrate the engineered surfaces were limited to an oleo-philic state towards various oils. By applying a low surface energy coating (by chemical treatment) of the produced overhanging structures with an enhanced repellence was observed over a wide range of low surface tensions liquids, as well as small hysteresis angles. Interestingly enough our surfaces were tested in electrowetting experiments⁵, demonstrating an increased range of reversibility in the contact angle modification. We systematically study the effect of various surface geometry parameters as well of the dielectric thickness on the reversibility range, suggesting rules for the design of surfaces with optimum electrowetting reversibility⁶.

cknowledgments: The ICN2 is funded by the CERCA programme / Generalitat de Catalunya. The ICN2 is supported by the Severo Ochoa programme of the Spanish Ministry of Economy, Industry and Competitiveness (MINECO, grant no. SEV-2013-0295).



Figure 1: (Left) Scanning electron microscope (SEM) image showing our Nickel master mold containing mushroom-like structures, (right) UVNIL replicated mushroom structures in Ormocomp material.



Figure 2: Side view of a droplet in an elect towetting experiment: (a) Applied Voltage, V=0 Volt.,

(b) V= 503 Volt.



Combining top-down bottom-up nanomanufacturing techniques for the fabrication of dynamic and reversible surfaces

N. Kehaptas¹, A. Francone¹, M. Guttman², Z. Lamprakou³, Frank Winkler³, A. Femandez^{1,4}, N. T. Chamakos³, A. Papathanastou³, Clivia M. Sotomayor Torres15

¹Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology (ICN2), CSIC and BIST, Campus UAB, Bellaterra, 08193 Barcelona, Spain ² Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute of Microstructure Technology, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

3 National Technical University of Athens, Zografou Campus, 15780, Affiens, Greece

⁴ Iberian National laboratory (INL), Av. Mestre José Veiga s'n 4715, 330 Braga, Portugal ⁵ICREA, Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançais, 08010 Barcelona, Spain

E-mail: nikos.kehaotas@tcn2.cat.

Abstract

Novel added-value functionalities are increasingly demanded for new products composed of various materials (from metals to polymers) finding applications in various markets. Surface texturing technologies at the sub micrometer scale have emerged as one of the natural responses to integrate more capacities to current components, ranging from enhanced mechanical properties and tribological behaviors, to light and fluids interaction control.

We report a novel nanofabrication approach suitable to realize and replicate re-entrant micro and nano structures over large areas with high repetition rates. We systematically studied the effect of various surface geometry parameters as well. as the thickness of the dielectric material on the reversibility range, suggesting rules for the design of surfaces with optimum electrowetting reversibility¹.



Pepathanasisu A. G. Progress toward reversible electrowerting on geometrically patterned superhydrophobic surfaces. Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2018
 N. Kehagias et. al., Functional surfaces fabricated by direct nanoimprint lithography, submitted ASTB

Βιβλιογραφία

[1] W. Barthlott, M. Mail , C. Neinhuis (2016). Superhydrophobic hierarchically structured surfaces in biology: evolution, structural principles and biomimetic applications. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 20160-20191.

[2] H. Webb, R. Crawford (2014). Wettability of natural superhydrophobic surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 58-64.

[3] N.T.Chamakos. (2017). *Design of micro- and nano-structured surfaces with tunable wettability.*

[4] N. Valipour, F. Birjandi, J. Sargolzaei (2014). Super-non-wettable surfaces: A review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 93-106.

[5] M.Schultz. J.Bendick, E. W. (2011). Economic impact of biofouling on a naval ship. *Biofouling*, 87-98.

[6] J. Arnott, A. Wu, M. Vucko, R. Lamb (2014). Marine antifouling from thin air. *Biofouling*, 1045-1054.

[7] E. Gogolides, K. E. (2015). Hierarchical micro and nano structured, hydrophilic, superhydrophobic and superoleophobic surfaces incorporated in microfluidics, microarrays and lad on chip microsystems. *Microelectronic Engineering*, 135-155.

[8] E.Y. Bormashenko (2013). Wetting of real surfaces. Walter de Gruyter GmbH.

[9] D.Quere (2008). Wetting and Roughness. Annual Review of Material Research, 71-99.

[10] D. Gennes (1985). Wetting: statics and dynamics. *Review of Modern Physics*, 827-863.

[11] T. Nishino , M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita (1999). The lower surface free energy based on -CF3 alignment. *Langmuir*, 4321-4323.

[12] R. Wenzel, (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 988-994.

[13] Y. Jung, B. Bhushan (2006). Contact angle, adhesion and friction properties of micro- and nanopatterned polymers for superhydrophobicity. *Nanotechnology*, 4970-4980.

[14] M.Nosonovsky, B. Bhushan (2009). Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 270-280.

[15] A. Cassie, S. Baxter (1944). Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 546-551.

[16] A. Lamufa, D. Quere (2003). Superhydrophobic states. Nat Mater, 457-460.

[17] G. McHale, S. Aqil, N. Shirtcliffe, M.Newton, H. Erbil (2005). Analysis of droplet evaporation on a superhydrophobic surface. *Langmuir*, 11053-11060.

[18] C.Furmidge (1962). Studies at phase interfaces: The sliding of liquid dropson solid surfaces and a theory for spray retention. *Journal of colloid sciense*, 309-324.

[19] Y. Cheng, D. Rodak, C. Wong, C. Hayden (2006). Effects of micro- and nano-structures on the self-cleaning behaviour of lotus leave. *Nanotechnology*, 1359-1362.

[20] Y. C. Yung, B. Bhushan (2006). Contact angle, adhesion and friction properties of microand nanopatterned polymers forsuperhydrophobicity. *Nanotechnology*, 4970-4980.

[21] G. McHale, N. S. (2004). Contact-Angle Hysteresis on Super-Hydrophobic Surfaces. *Langmuir*, 10146-10149.

[22] D. Oner, T. McMarthy (2000). Ultrahydrophobic Surfaces, Effects of Topography Length Scales on Wettability. *Langmuir*, 7777-7782.

[23] M.Mayser, W. Barthlott (2014). Layers of air in the water beneath the floating fern salvinia are exposed to fluctuations in pressure. *Integrative and Comparative Biology*, 1001-1007.

[24] W. Barthlott, T. Shimmel, S. Wiersch (2010). The salvinia paradox: superhydrophobic surfaces with hydrophilic pins for air retention under water. *Advanced Materials*, 2325-2328.

[25] F.Mugele (2009). Fundamental challenges in electrowetting: from equilibrium shapes to contact angle saturation and drop dynamics. *Soft Matter*.

[26] A.G.Papathanasiou (2018). Progress toward reversible electrowetting on geometrically patterned superhydrophobic surfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 70-77.

[27] L.Chen, E. Bonaccurso (2014). Electrowetting-From statics to dynamics. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2-12

[28] A. Fernandez (2016). *Fuctional surfaces by means of nanoimprint lithography techniques* .

[29] M.Schlesinger, M. Paunovic (2011). *Modern Electroplatting*. Wiley.

[30] D.Bera, S. Kuiry, S. Seal (2004). Synthesis of nanostructures materials using template assisted electrodeposition. *Journal of Minerals*, 49-53.