



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΑΥΤΟΚΑΘΑΡΙΖΟΜΕΝΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ
ΥΠΕΡΥΔΡΟΦΟΒΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΑΤΕΡΙΝΟΠΟΥΛΟΥ ΔΗΜΗΤΡΑ

A.M. 3549

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2014

Περιεχόμενα

Πρόλογος	4
Περίληψη	5
Abstract	6
Κεφάλαιο 1 ^ο Θεωρητικό Υπόβαθρο	7
1.1 Εισαγωγή.....	7
1.2 Ημιαγωγοί.....	7
1.3 Οξείδια Μετάλλων Μετάπτωσης	9
1.3.1 Οξείδια του Τιτανίου – TiO ₂	10
1.3.2 Οξείδιο του Πυριτίου - SiO ₂	12
1.3.3 Οξείδιο του Ζιρκονίου - ZrO ₂	13
1.4 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ (SOL) ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ	14
1.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ	16
1.5.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ-ΑΠΟΣΥΡΣΗΣ (DIP COATING)	16
1.5.2 ΜΕΘΟΔΟΣ SPIN-COATING.....	17
1.6 ΥΔΡΟΦΙΛΙΑ/ΥΔΡΟΦΟΒΙΑ	19
1.6.1 ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΒΑΣΙΚΕΣ ΘΕΩΡΙΕΣ.....	21
1.6.2 ΑΥΤΟΚΑΘΑΡΙΖΟΜΕΝΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ	24
1.6.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	25
1.7 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΠΕΡΥΔΡΟΦΟΒΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	28
2.0 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ	28
2.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ.....	28
2.2 ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΜΕΝΙΩΝ	33
3.1 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΥΜΕΝΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ-ΑΠΟΣΥΡΣΗΣ (DIP COATING).....	33
3.2 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΥΜΕΝΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗΣ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗΣ (SPIN COATING).....	35

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΜΕΤΡΗΣΗ ΓΩΝΙΑΣ ΔΙΑΒΡΟΧΗΣ	37
4.1 ΓΩΝΙΟΜΕΤΡΟ	37
4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΩΝΙΑΣ ΕΠΑΦΗΣ ΣΕ ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ ΠΟΥ ΑΝΑΠΤΥΧΘΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ-ΑΠΟΣΥΡΣΗΣ(DIP COATING)	39
4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΩΝΙΑΣ ΕΠΑΦΗΣ ΣΕ ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ ΠΟΥ ΑΝΑΠΤΥΧΘΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗΣ ΠΕΡΙΣΤΟΦΗΣ(SPIN COATING).....	41
4.3.1 ΓΙΑ ΤΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ	41
4.3.2 ΓΙΑ ΤΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ	42
4.3.3 ΓΙΑ ΤΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ.....	43
4.3.4 ΓΙΑ ΤΟ ΜΙΓΜΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ-ΠΥΡΙΤΙΟΥ	44
4.3.5 ΓΙΑ ΤΟ ΜΙΓΜΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ-ΠΥΡΙΤΙΟΥ-ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ	45
4.3.6 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	45
4.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΛΩΝ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΜΕ ΠΡΟΣΜΙΕΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗΣ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗΣ.....	46
4.4.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟ ΠΡΟΣΜΙΕΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΔΩΜΑΤΙΟΥ	46
4.4.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟ ΠΡΟΣΜΙΕΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΔΩΜΑΤΙΟΥ	48
4.4.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ-ΠΥΡΙΤΙΟΥ-ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟ ΠΡΟΣΜΙΕΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΔΩΜΑΤΙΟΥ	48
4.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΛΩΝ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΤΟΥΣ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΟ ΜΟΡΙΟ	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	52
Βιβλιογραφία	53
Παράρτημα	54

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια της ολοκλήρωσης των σπουδών μου στο τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης. Ξεκίνησε με κινητήρια δύναμη την παρακολούθηση του προπτυχιακού μαθήματος «Ηλεκτρονική Μικροσκοπία» του τμήματος Φυσικής, με διδάσκοντα τον κ. Μπίνα Β., στο οποίο και πληροφορήθηκα για τη δράση του εργαστηρίου «Διαφανών Αγώγιμων Υλικών». Σε πρώτο στάδιο, στα μέσα του Απριλίου 2014, μου ανατέθηκαν λέξεις κλειδιά σχετικά με το θέμα και μπήκα έτσι στη διαδικασία δημιουργίας μιας παρουσίασης, με σκοπό την κατανόηση του θεωρητικού υποβάθρου. Αυτό το κομμάτι διήρκησε μέχρι το τέλος του ίδιου μήνα. Αμέσως μετά ξεκινήσαμε το πειραματικό μέρος το οποίο ολοκληρώθηκε στα τέλη του Ιουνίου 2014.

Όλοι οι συντελεστές του εργαστηρίου βοήθησαν στην εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας αλλά κυρίως θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Ζαχόπουλο Α. και Μιχαηλίδη Γ.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κυριακίδη Γ. και τον κ. Μπίνα Β. αφενός για την εμπιστοσύνη τους να με δεχτούν στο εργαστήριο και αφετέρου για όλα τα απαραίτητα εφόδια με τα οποία φρόντισαν να με εφοδιάσουν για να εξελίξω την διπλωματική αυτή εργασία.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου και την αδερφή μου για τη στήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια, με ένα ξεχωριστό ευχαριστώ στη μητέρα μου.

Περίληψη

Οι αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες βρίσκουν εφαρμογές στην καθημερινότητά μας βελτιώνοντας το βιοτικό μας επίπεδο. Η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί στην προσπάθεια ανάπτυξης αποκρίσιμων επιφανειών η οποίες να ανταποκρίνονται σε εξωτερικά ερεθίσματα, όπως το φως, το pH, ηλεκτρομαγνητικά πεδία κ.τ.λ. με σκοπό την μετατροπή της εκάστοτε επιφάνειας από υδρόφιλη σε υδρόφοβη και αντίστροφα. Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει σαν πρώτο στόχο την ανάπτυξη λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης με δύο διαφορετικές τεχνικές εναπόθεσης και την μελέτη υδροφιλίας | υδροφοβίας αυτών των επιφανειών. Στην συνέχεια γίνεται μία προσπάθεια τροποποίησης της επιφάνειας με επιφανειοδραστικά μόρια με στόχο την περαιτέρω αύξηση της υδροφοβικότητας των λεπτών υμενίων. Τέλος, έγινε αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και βγήκανε χρήσιμα συμπεράσματα για τις ιδιότητες των λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, των τεχνικών εναπόθεσης και της τροποποίησης της επιφάνειας με επιφανειοδραστικά μόρια.

Abstract

Self-cleaning surfaces shows a lot of applications in our daily live by improving the quality of life. The scientific community has focused to the development of responsive surfaces which respond to external stimuli such as light, pH, electromagnetic fields, etc. in order to convert the surface from hydrophobic to hydrophilic and conversely. The aim of this thesis is to development of thin films with transition metal oxides with two different deposition techniques and to study the hydrophilicity | hydrophobicity properties of these surfaces. The second step was to modified the surface with surfactant molecules to further increase the hydrophobicity of the thin films. Finally, we evaluate and conclude the results on the properties of thin films with transition metal oxides, on deposition techniques and on modification of the surface with surfactant molecules.

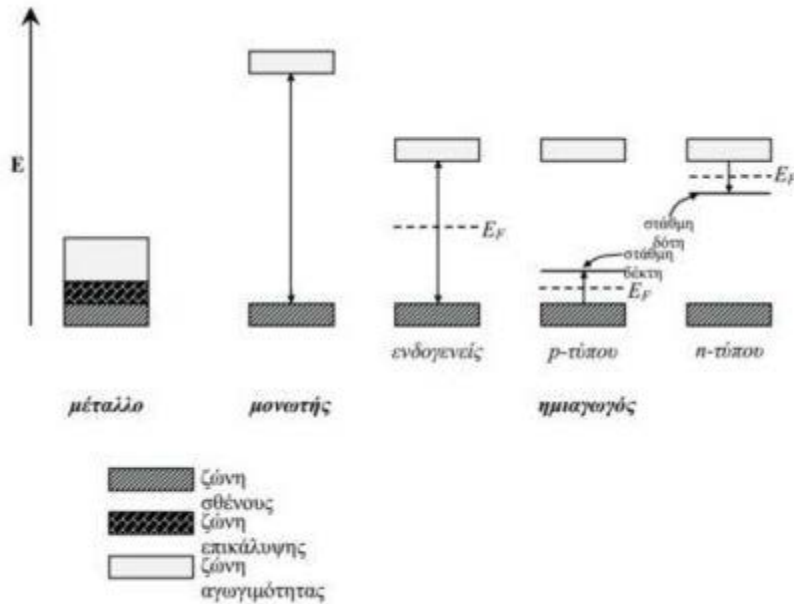
Κεφάλαιο 1^ο Θεωρητικό Υπόβαθρο

1.1 Εισαγωγή

Οι αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες αποτελούν ένα πολύ σημαντικό τεχνολογικό πεδίο. Αυτό συμβαίνει γιατί οι εφαρμογές τους είναι άμεσα συνδεδεμένες με την καθημερινότητα του ανθρώπου. Έχουν απήχηση τόσο στις βιομηχανίες όσο και στην καθημερινή μας ζωή βελτιώνοντας το βιοτικό μας επίπεδο. Πρόκειται για προσπάθεια ανάπτυξης αποκρίσιμων επιφανειών σε εξωτερικά ερεθίσματα, όπως για παράδειγμα το φως, το pH, ηλεκτρομαγνητικά πεδία κ.τ.λ. με σκοπό να μετατρέπεται η εκάστοτε επιφάνεια από υδρόφιλη σε υδρόφοβη και αντίστροφα.

1.2 Ημιαγωγοί

Σύμφωνα με τη κβαντική θεωρία των στερεών, τα κρυσταλλικά υλικά παρουσιάζουν ενεργειακό διάγραμμα που χαρακτηρίζεται από την παρουσία ενεργειακών ζωνών. Σημαντικό ρόλο έχουν οι υψηλότερα κατειλημμένες και οι χαμηλότερες κενές ενεργειακές ζώνες. Η υψηλότερα κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους (E_{VB} , valence band) ενώ η χαμηλότερα κενή ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (E_{CB} , conduction band) και ανάμεσα σε αυτές πραγματοποιείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων. Στους ημιαγωγούς και στους μονωτές οι δύο ζώνες διαχωρίζονται μεταξύ τους από ένα χάσμα, κενό από ενεργειακές στάθμες, που ονομάζεται ζώνη χάσματος ή ενεργειακό χάσμα (E_g , bandgap energy), και αποτελεί το βασικό κριτήριο για την ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να δοθεί από το περιβάλλον στο σύστημα ώστε ηλεκτρόνια να μεταπηδήσουν από τη μία ζώνη στην άλλη. Αντιθέτως για τα μέταλλα δεν υπάρχει η ζώνη χάσματος επειδή δύο ζώνες αλληλεπικαλύπτονται.



Σχήμα 1. ενεργειακό διάγραμμα με μέταλλα μονωτές και ημιαγωγούς

Στα μέταλλα οι κενές στάθμες είναι ενωμένες με τις κατειλημμένες στάθμες οπότε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων στις κενές στάθμες είναι αυτόματη. Αντίθετα στους ημιαγωγούς λόγω της ύπαρξης της απαγορευμένης ζώνης (το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο από 4eV), σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στην κενή ζώνη αγωγιμότητας. Αυτό είναι δυνατόν να συμβεί εφόσον υπάρξει μια θερμική διέγερση με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από την τιμή του ενεργειακού χάσματος. Παράλληλα, με την μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου στην ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργείται μια κενή θέση στη ζώνη σθένους που καλείται οπή (hole, h^+) και είναι θετικά φορτισμένη. Όπως ισχύει για τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας έτσι και οι οπές της ζώνης σθένους είναι φορείς αγωγιμότητας, αφού η εξουδετέρωση τους από ένα γειτονικό ηλεκτρόνιο ισοδυναμεί με μετακίνηση τους στην αντίθετη κατεύθυνση. Στην περίπτωση που οι ημιαγωγοί δεν έχουν προσμίξεις (doping) η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας (n) είναι ίση με τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους (p). οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται **ενδογενείς** (intrinsic semiconductors)

Υπάρχουν όμως και **εξωγενείς** ημιαγωγοί στους οποίους οι στάθμες ενέργειας, που δημιουργούνται από έλλειψη στοιχειομετρικής αναλογίας στον κρύσταλλο ή με την αντικατάσταση ενός ξένου στοιχείου στο πλέγμα του ημιαγωγού (doping) προσφέρουν και τους

περισσότερους φορείς φορτίου. Οι ημιαγωγοί αυτού του είδους διακρίνονται σε n-τύπου και σε p-τύπου ανάλογα με τον επικρατούντα φορέα φορτίου, ηλεκτρόνια ή οπές αντίστοιχα.

Στους n-ημιαγωγούς, η περίσσεια αρνητικών φορέων φορτίου οφείλεται σε ενεργειακές στάθμες δοτών, που προκαλούνται από ατέλειες ή προσμίξεις, και βρίσκονται σε μικρή απόσταση από το κατώτερο άκρο της ζώνης αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια της στάθμης ενός δότη μπορούν εύκολα να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας. Τα ελεύθερα πλέον ηλεκτρόνια υπερβαίνουν σε αριθμό τις θερμικά παραγόμενες οπές στη ζώνη σθένους. Έτσι η αγωγιμότητα οφείλεται σε αρνητικούς φορείς φορτίου. Στους p-ημιαγωγούς, η έλλειψη αρνητικών φορέων φορτίου οφείλεται σε ενεργειακές στάθμες αποδεκτών που βρίσκονται σε μικρή απόσταση από το ανώτερο άκρο της ζώνης σθένους. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν εύκολα από τη ζώνη σθένους στη στάθμη αποδέκτη, δημιουργώντας θετικές οπές. Οι θετικές οπές της ζώνης σθένους υπερβαίνουν σε αριθμό τα θερμικά διεγερμένα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας. Έτσι η αγωγιμότητα τώρα οφείλεται σε θετικούς φορείς φορτίου.

1.3 Οξείδια Μετάλλων Μετάπτωσης

Περισσότερα από 30 μέταλλα έχουν βρεθεί σε ελεύθερη κατάσταση στο στερεό φλοιό της Γης. Αλλά η κυριότερη πηγή προέλευσης των περισσότερων μετάλλων είναι οι διάφορες ενώσεις τους. Οι πιο βασικές φυσικής προέλευσης ενώσεις των μετάλλων είναι τα οξείδια και τα οξυγονούχα άλατά τους. Τα μέταλλα καταλαμβάνουν περισσότερο από τα 2/3 του περιοδικού πίνακα. Αυτά κατατάσσονται σε δύο μεγάλες οικογένειες, τα απλά μέταλλα και τα μέταλλα μετάπτωσης (ή βαρέα μέταλλα). Στα μέταλλα μετάπτωσης τα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων τους, χαρακτηρίζονται από ενέργειες των υπολοίπων ηλεκτρονίων των ατόμων τα οποία υφίστανται και στα αντίστοιχα ιόντα τους.

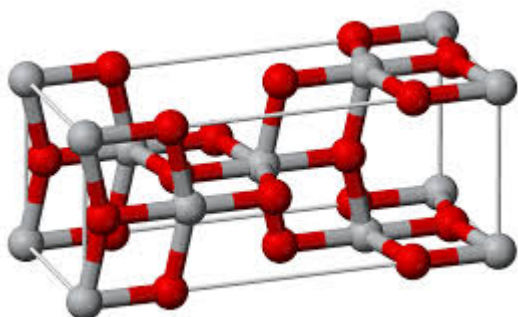
1.3.1 Οξείδια του Τιτανίου – TiO_2

Το χημικό στοιχείο τιτάνιο είναι πολύ ανθεκτικό, αργυρόλευκο, όλκιμο μέταλλο μικρής πυκνότητας. Είναι το 9^ο πιο άφθονο στοιχείο του στερεού φλοιού της Γης. Βρίσκεται σχεδόν σε όλα τα έμβια όντα, τα πετρώματα, τα υδατικά συστήματα και τα εδάφη. Εμφανίζεται στη φύση πάντα ενωμένο, στα ορυκτά όπου υπάρχει συνήθως οξυγόνο αλλά και στα αλκαλιμέταλλα σίδηρο, μαγγάνιο, πυρίτιο κ.α. Τα κυριότερα ορυκτά από τα οποία και εξάγεται είναι το ρουτίλιο (TiO_2) και ο ιλμενίτης ($\text{Fe}^{++}\text{TiO}_3$) που είναι πολύ διασπαρμένα σε όλη τη Γη.

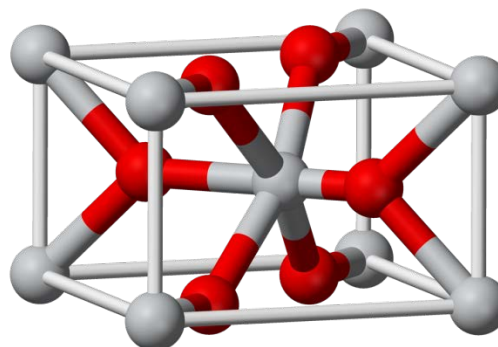
Το καθαρό μέταλλο είναι ελαφρύ και έχει εξαιρετική δύναμη και αντοχή στη διάβρωση. Έχει παραπλήσια χημική συμπεριφορά με το πυρίτιο και το ζirkόνιο. Σε υψηλές θερμοκρασίες καίγεται στη ατμόσφαιρα και στο καθαρό άζωτο. Είναι όλκιμο και εύπλαστο όταν θερμαίνεται. Είναι αδιάλυτο στο νερό, αλλά διαλυτό στα πυκνά οξέα. Το τιτάνιο δεν είναι τοξικό μέταλλο. Η ευρεία χρήση του σε ιατρικές εφαρμογές αλλά και πολλές μελέτες αποδεικνύουν ότι είναι αδρανές και βιοσυμβατό τόσο για τους ανθρώπους όσο και για τα ζώα. Έχει παρατηρηθεί όμως ότι ορισμένες ενώσεις του αλλά και το ίδιο το μέταλλο, κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις, μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα στον ανθρώπινο οργανισμό.

Το οξείδιο του τιτανίου κρυσταλλώνεται σε διάφορες μορφές: ρουτίλιο (rutile), ανατάση (anatase), και μπρουκίτη (brookite). Η πιο κοινή και πιο μελετημένη δομή είναι αυτή του ρουτιλίου καθώς είναι και η πιο σταθερή. Σε χαμηλές θερμοκρασίες συνήθως δεν κρυσταλλώνεται και υπάρχει σε άμορφη κατάσταση. Το TiO_2 μπορεί να κατασκευαστεί σε μορφή μονοκρυστάλλου, σκόνης, κεραμικού και λεπτού υμενίου. Στο κρυσταλλικό του πλέγμα υπάρχουν κενά οξυγόνου και γι' αυτό χαρακτηρίζεται και ως ημιαγωγός τύπου n. Το ενεργειακό χάσμα του υλικού είναι 3-3.4 eV.

Σχήμα 2 Κρυσταλλική δομή



α) αναστάτη



β) ρουτλίου

Πίνακας 1 Βασικές ιδιότητες του TiO_2

ΧΡΩΜΑ	ΛΕΥΚΟ
ΜΟΡΦΗ	ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ
ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	TiO_2
ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ	1800°C
ΑΤΟΜΙΚΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ	22
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ

1.3.2 Οξείδιο του Πυριτίου - SiO₂

Το χημικό στοιχείο πυρίτιο με χημικό σύμβολο Si είναι ένα μεταλλοειδές που ανήκει στην ομάδα IV(14) του περιοδικού πίνακα. Αυτό σημαίνει ότι έχει τέσσερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα και είναι τετρασθενές και ηλεκτροθετικότερο από τον άνθρακα. Είναι το 2 κατά σειρά αφθονίας στο φλοιό της Γης, αποτελώντας συγκεκριμένα το 25,7 % της μάζας του. Σπάνια βρίσκεται σε ελεύθερη στοιχειακή κατάσταση. Η πιο συνηθισμένη μορφή του είναι το διοξείδιο του πυριτίου που συνιστά τους διάφορους χαλαζίες είτε σε κρυσταλλική μορφή είτε σε άμορφη. Το μεγαλύτερο όμως μέρος του διοξειδίου του πυριτίου απαντάται με τη μορφή της κοινής πυριτικής άμμου (άμμος της θάλασσας). Το πυρίτιο και οι ενώσεις του έχουν πολλές βιομηχανικές χρήσεις. Το ίδιο το πυρίτιο είναι κύριο συστατικό των περισσότερων ημιαγωγικών συστημάτων και των μικροτσιπ. Οι ημιαγωγικές ιδιότητες των ημιαγωγών πυριτίου παραμένουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ακόμη, το φυσικό του οξείδιο είναι πιο εύχρηστο και έτσι σχηματίζεται καλύτερο ζεύγος ημιαγωγών - διηλεκτρικών, σε σχέση με κάθε άλλο γνωστό υλικό. Ακόμη, στη μορφή του χαλαζία και διαφόρων πυριτικών ενώσεων σχηματίζει χρήσιμα υαλικά, τσιμέντα και κεραμικά προϊόντα. Είναι ακόμη ένα κύριο συστατικό των σιλικονών, μια τάξη πολυμερών που περιέχουν πυρίτιο, άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο (με γενικό τύπο [R₂SiO]_n,)



Πίνακας 2 Βασικές ιδιότητες του SiO₂

ΧΡΩΜΑ	ΜΑΥΡΟ
ΜΟΡΦΗ	ΣΤΕΡΕΟ
ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	SiO ₂
ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ	1414°C
ΑΤΟΜΙΚΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ	14
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	ΑΜΕΤΑΛΛΟ

1.3.3 Οξείδιο του Ζιρκονίου - ZrO₂

Το ζιρκόνιο είναι ένα χημικό στοιχείο με το σύμβολο Zr. Είναι στιλπνό, όλκιμο έχει χρώμα γκρι-λευκό, είναι ισχυρό μέταλλο μετάβασης, είναι στερεό σε θερμοκρασία δωματίου ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες γίνεται σκληρό και εύθραυστο και μοιάζει σε μικρό βαθμό με το τιτάνιο. Σε μορφή σκόνης το ζιρκόνιο είναι εξαιρετικά εύφλεκτο αλλά σε στερεή μορφή είναι λιγότερο επιρρεπής σε ανάφλεξη. Το ζιρκόνιο είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στη διάβρωση από αλκάλια, οξέα, αλατόνερο και σε άλλους παράγοντες. Ωστόσο μπορεί να διαλυθεί σε υδροχλωρικό και θειικό οξύ. Το ζιρκόνιο σχηματίζει μια ποικιλία ανόργανων και οργανομεταλλικών ενώσεων, όπως το διοξείδιο του ζιρκονίου και το διχλωριούχο ζιρκόνιο αντίστοιχα.

Ακόμη αξίζει να αναφερθεί ότι το ζιρκόνιο είναι ένα υπο-προϊόν εξόρυξης και επεξεργασίας των ορυκτών του τιτανίου, ιλμενίτη και ρουτιλίου, καθώς και της εξόρυξης του κασσίτερου.



Πίνακας 3 Βασικές ιδιότητες του ZrO_2

ΧΡΩΜΑ	ΓΚΡΙ-ΛΕΥΚΟ
ΜΟΡΦΗ	ΣΤΕΡΕΟ
ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ZrO_2
ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ	$1852^{\circ}C$
ΑΤΟΜΙΚΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ	40
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ

1.4 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ (SOL) ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ

Η sol- gel μέθοδος μπορεί να περιγραφεί και ως: σχηματισμός ενός δικτύου οξειδίου μέσω αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης ενός πρόδρομου μορίου σε ένα υγρό. Ένα εναιώρημα είναι μία σταθερή διασπορά των κολλοειδών σωματιδίων ή πολυμερών σε ένα διαλύτη. Τα σωματίδια μπορούν να είναι άμορφα ή κρυσταλλικά.

Ένα εναιώρημα αποτελείται από ένα υγρό με κολλοειδή σωματίδια τα οποία δεν διαλύονται ούτε συσσωματώνονται. Η συσσωμάτωση των μικρών σωματιδίων οφείλονται σε δυνάμεις van der Waals και στην τάση να μειωθεί η συνολική ενέργεια επιφάνειας. Οι van der Waals δυνάμεις είναι αδύναμες και μπορούν να επεκτείνουν μόνο λίγα νανόμετρα.

Πίνακας 4 Μέθοδοι παρασκευής λεπτών υμενίων διαφόρων οξειδίων μετάλλων

	Πρόδρομες ενώσεις	Συγκέντρωση	μέθοδος εναπόθεσης	κρυσταλλική φάση	Οπτική απορρόφηση
TiO₂	Alkoxide solution	5.0 wt%	Spin	Anatase	380 nm
SnO₂	SnO ₂ sol	5.0 wt%	Spin	Rutile	385 nm
WO₃	Aqueous ammonia solutions of H ₂ WO ₄	2.0 wt%	Spin	ReO ₃ structure	460 nm
SrTiO₃	Alkoxide solution	5.0 wt%	Spin	Perovskite	380 nm
CeO₂	CeO ₂ sol	5.0 wt%	Spin	Fluorite	440 nm
CuO	Aqueous solution of CuCl ₂	2.0 wt%	Spin	wurtzite	N.D.
MoO₃	Molybdenum pentaethoxide dissolved in IPA	2.0 wt%	Spin	ReO ₃ structure	443 nm
Fe₂O₃	Iron tri-isopropoxide dissolved in IPA	2.0 wt%	Spin	Corundum	620 nm
Cr₂O₃	Aldoxide solution	0.78 wt%	Spin	Corundum	N.D.
In₂O₃	Indium tri-isopropoxide dissolved in IP	5.0 wt%	Spin	Scandium oxide structure	482 nm

1.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

Η ανάγκη για νέα, προηγμένα υλικά και συστήματα με νέες ιδιότητες, οδήγησε στην Τεχνολογία των Λεπτών Υμενίων (Thin Film Technology). Η διαδικασία και οι μηχανισμοί εναπόθεσης ατόμων/μορίων από την αέρια φάση στην επιφάνεια του στερεού υλικού αποτελεί βάση της τεχνολογίας αυτής.

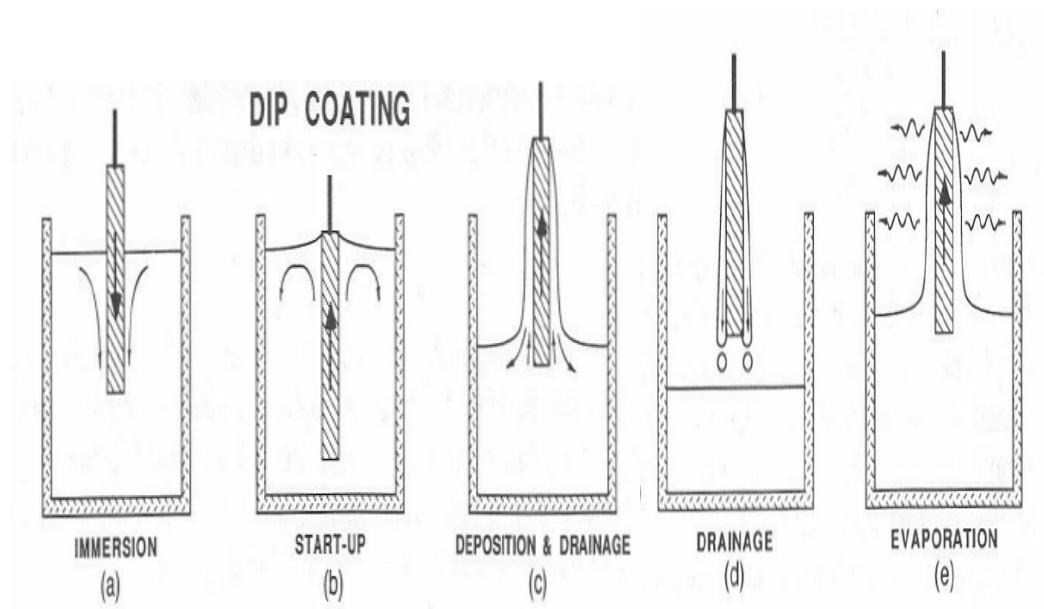
Λεπτό υμένιο ονομάζουμε την μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού υποστρώματος όπου η μια διάσταση είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο. Τα λεπτά υμένια έχουν πάχος από λίγα nm (10^{-9}) έως και μερικά μm (10^{-6}).

Στις δύο επόμενες υποπαραγράφους αναφέρονται οι μέθοδοι εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, εμβάπτισης – απόσυρσης (dip-coating) και ελεγχόμενης περιστροφής (spin-coating), και η αρχή λειτουργίας τους αντίστοιχα για την ανάπτυξη των υλικών. Η εναπόθεση λεπτών υμενίων μπορεί να πραγματοποιηθεί με φυσικό, χημικό ή ηλεκτροχημικό τρόπο.

1.5.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ-ΑΠΟΣΥΡΣΗΣ (DIP COATING)

Με αυτή τη μέθοδο γίνεται εμβάπτιση του υποστρώματος. Στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν γυαλιά μικροσκοπίας, μέσα στο υγρό εναιώρημα. Έπειτα αποσύρεται και παίρνουμε με αυτό τον τρόπο το λεπτό υμένιο πάνω στο υπόστρωμα.

Αρχή λειτουργίας: Το μηχάνημα, δουλεύει ηλεκτροκίνητα και μας παρέχει τη δυνατότητα να έχουμε κατά την άνοδο και κάθοδο σταθερή ταχύτητα ίση με 4cm/min. Αυτό το σημείο είναι πολύ σημαντικό διότι σε μεγαλύτερες ταχύτητες, κυρίως ανόδου, το υδατικό εναιώρημα δεν θα έκανε καλή επικάλυψη πάνω στο υπόστρωμα. Ο μηχανισμός και τα στάδια αυτής της μεθόδου φαίνονται παρακάτω.



Σχήμα 3 Τεχνική Dip-Coating

Ουσιαστικά πρόκειται για πέντε στάδια σε αυτή τη μέθοδο, τα οποία είναι:



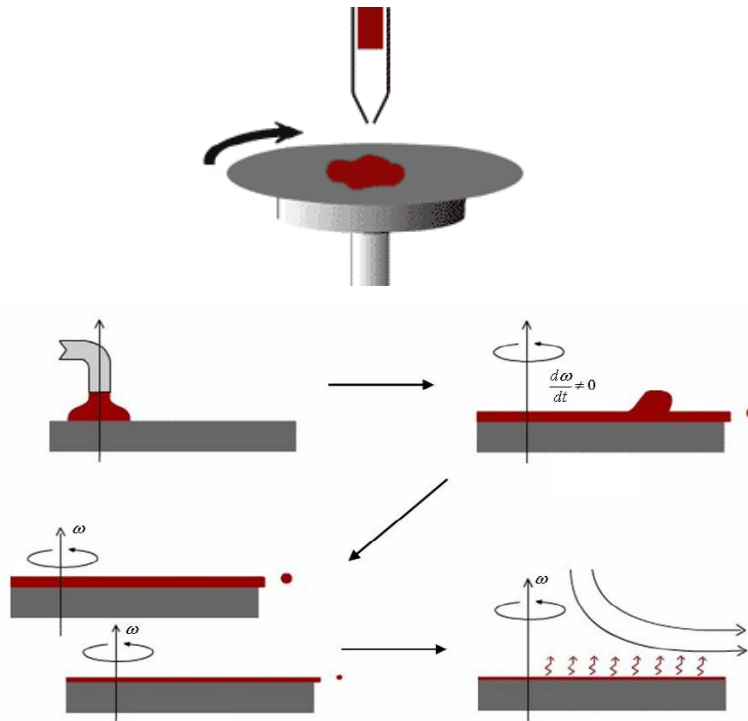
1.5.2 ΜΕΘΟΔΟΣ SPIN-COATING

Σε αυτή τη μέθοδο γίνεται εναπόθεση του εναιωρήματος πάνω στο υπόστρωμα, περιστρέφετε το υπόστρωμα με σταθερή ταχύτητα και τοποθετούμε το εναιώρημα, με αυτόν τον τρόπο πετυχαίνεται η επίστρωση. Συνήθως βάση βιβλιογραφίας όσο περισσότερες περιστροφές τόσο λεπτότερη και ομοιόμορφη επικάλυψη έχουμε.

Αρχή λειτουργίας: Το μηχάνημα που χρησιμοποιήθηκε δουλεύει ηλεκτρονικά. Πρόκειται για ένα θάλαμο μέσα στον οποίο τοποθετήτε το υπόστρωμα και πάνω σε αυτό το εκάστοτε υδατικό εναιώρημα. Στο σημείο όπου τοποθετήτε το γυαλί μικροσκοπίου, δημιουργούμε κενό με στόχο να κρατηθεί σταθερό μέσα στο θάλαμο καθόλη τη διάρκεια της περιστροφής. Μόλις τελειώσει η

διαδικασία γίνεται απλά η αφαίρεση του δείγματος μέσα από το θάλαμο. Ο μηχανισμός και τα στάδια της μεθόδου παρουσιάζονται ακολούθως.

Spin coating



Σχήμα 4 τεχνική Spin-coating

Σε αυτή τη μέθοδο ο μηχανισμός λειτουργίας γίνεται σε τέσσερα στάδια:



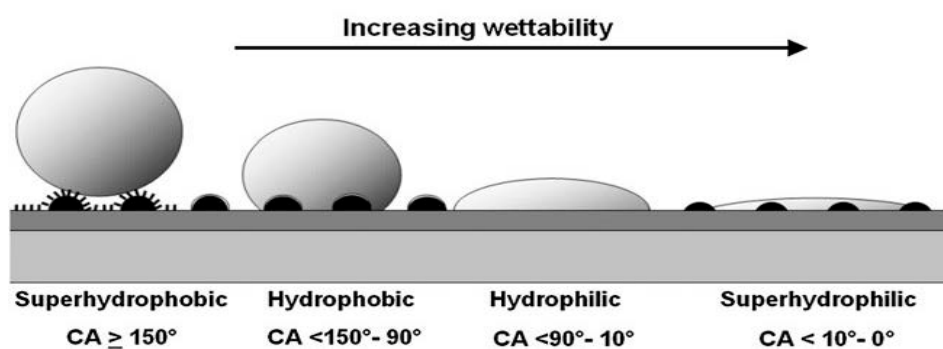
1.6 ΥΔΡΟΦΙΛΙΑ/ΥΔΡΟΦΟΒΙΑ

Η υδροφιλία και η υδροφοβία αποτελούν δύο αντώνυμες έννοιες, τις οποίες συναντάμε συχνά εάν όχι καθημερινά στη φύση. Όπως ξέρουμε τα υλικά δεν αλληλεπιδρούν με το νερό με τον ίδιο τρόπο, άλλα το απορροφούν και τα ονομάζουμε υδρόφιλα και άλλα έχουν την τάση να "κάθεται" πάνω τους σαν σταγόνα και να κυλάει και αυτά χαρακτηρίζονται υδρόφοβα. Ανάλογα με τη μορφολογία και τη χημική σύσταση μιας επιφάνειας, μπορούμε να τη χαρακτηρίσουμε ως υδρόφιλη ή υδρόφοβη.

Το μέτρο της υδροφιλικότητας/υδροφοβικότητας μιας επιφάνειας, είναι η τιμή της γωνίας επαφής (Contact Angle) ή αλλιώς γωνίας διαβροχής, που είναι η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της επιφάνειας του στερεού και της γραμμής της εφαπτομένης, επί της σταγόνας, στο σημείο που αυτή έρχεται σε επαφή με το στερεό. Η γωνία επαφής ενός ρευστού πάνω σε μία επιφάνεια εξαρτάται από την επιφανειακή τάση (μοριακές δυνάμεις) του εμπλεκόμενου ρευστού, της στερεής επιφάνειας και του περιβάλλοντα αέρα. Συνεπώς, η διαβροχή εξαρτάται από το ποσοστό μεταξύ της απαιτούμενης ενέργειας για την μεγέθυνση της επιφάνειας και την παραγωγή ενέργειας εξαιτίας της προσρόφησης. Σε μία συμπαγή επιφάνεια όταν η γωνία επαφής είναι μεγαλύτερη των 150° ($CA > 150$), τότε η επιφάνεια χαρακτηρίζεται *υπέρ-υδρόφοβη*. Όταν η γωνία επαφής είναι μεγαλύτερη των 90° αλλά μικρότερη των 150° ($90 < CA < 150$) τότε

χαρακτηρίζεται

υδρόφοβη. Ενώ όταν η γωνία επαφής έχει τιμή μικρότερη των 90° και μεγαλύτερη από 10° ($10 < CA < 90$) τότε χαρακτηρίζεται ως *υδρόφιλη*. Εάν έχει τιμή μικρότερη από



Σχήμα 5 Αναπαράσταση διαβροχής επιφανειών

10° τότε χαρακτηρίζεται *υπέρ-υδρόφιλη* και υπάρχει και η ιδανική περίπτωση όπου η γωνία επαφής είναι ίση με μηδέν ($CA=0$) και έχουμε το φαινόμενο της *πλήρης διαβροχής*. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται αναλυτικά ο χαρακτηρισμός μιας επιφάνειας ανάλογα με την τιμή της

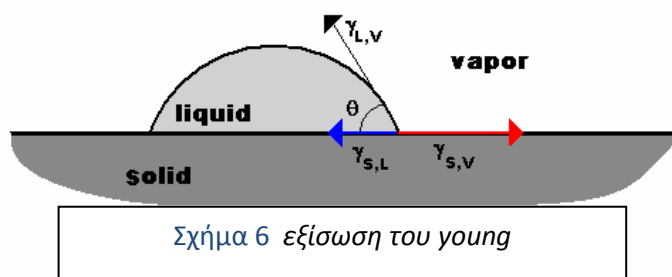
γωνίας

επαφής.

1.6.1 ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΒΑΣΙΚΕΣ ΘΕΩΡΙΕΣ

❖ ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ YOUNG

Όταν ένα σταγονίδιο υγρού εναποτεθεί πάνω σε μία επιφάνεια, είτε παίρνει ένα σφαιρικό σχήμα με μία καλά καθορισμένη, σε ισορροπία με το στερεό γωνία επαφής, είτε εξαπλώνεται σε όλη την επιφάνεια μέχρι να σχηματίσει ένα υμένιο διαβροχής. Το σχήμα της σταγόνας περιγράφεται μέσω της ισορροπίας που προκύπτει από τις επιφανειακές τάσεις (γ) κατά τη γραμμή επαφής τριών φάσεων που σχηματίζεται κατά μήκος του στερεού-υγρού, υγρού-αέρα και στερεού-αέρα. Η εξίσωση των δυνάμεων αυτών οδηγεί στην εξίσωση του Young:



$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

, όπου γ_{lv} είναι η διεπαφή μεταξύ υγρού -αέρα, γ_{sv} αντιπροσωπεύει τη διεπαφή μεταξύ στερεού αέρα, γ_{sl} είναι η διεπαφή μεταξύ στερεού-υγρού και θ είναι η γωνία διαβροχής(CA).

Η επιφανειακή τάση είναι μια έκφραση των μοριακών δυνάμεων σε μια επιφάνεια έχει μονάδες N/m , δηλαδή έχει διάσταση δύναμης ανά μονάδα μήκους ή ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας. Ουσιαστικά είναι η παράγωγος της δύναμης προς την επιφάνεια. Όσο μεγαλύτερη είναι η διεπιφανειακή ενέργεια μεταξύ υγρού-στερεού συνεπάγεται μεγαλύτερη γωνία επαφής. Δηλαδή όσο ψηλότερη είναι η επιφανειακή τάση του υγρού, ή όσο χαμηλότερη η επιφανειακή ενέργεια του υποστρώματος, τόσο μεγαλύτερη γωνία επαφής. Προκειμένου να έχουμε υδρόφοβη επιφάνεια, απαιτείται η δόμηση της να έχει αυξημένη τραχύτητα.

Ωστόσο πρέπει να αναφερθεί ότι η εξίσωση του Young αναφέρεται σε λείες και χημικά ομοιογενείς επιφάνειες

❖ **NOMΟΣ WENZEL & CASSIE-BAXTER**

Η έννοια της διαβροχής είναι περίπλοκη, και αυτό συμβαίνει γιατί τις περισσότερες φορές δεν έχουμε ιδανικές συνθήκες στις επιφάνειες αλλά παρουσιάζουν μια τραχύτητα ή χημική ετερογένεια ή και τα δύο σε συνδυασμό. Η χημική ετερογένεια μπορεί να εξηγηθεί αν εξετάσουμε τοπικά διαφορετικές ενώσεις με διαφορετικές ιδιότητες. Όσο για την τραχύτητα έχουν αναπτυχθεί δύο μοντέλα του Wenzel και Cassie-Baxter, οι οποίοι έδωσαν διαφορετικές εκφράσεις για τη γωνία διαβροχής.

Σύμφωνα λοιπόν με το Wenzel, η σταγόνα διεισδύει εντελώς μέσα στις αυλακώσεις της επιφάνειας με τις οποίες έρχεται σε επαφή. Αυτό περιγράφεται ως το φαινόμενο της <<ομοιογενούς διαβροχής>> χωρίς να αφήσει τυχόν θύλακες αέρος από κάτω. Η φαινόμενη γωνία επαφής, θ_w , δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\cos\theta_w = r \cos\theta_0$$

, όπου r είναι ο λόγος της επιφάνειας προβολής της σταγόνας προς την προβολή της σταγόνας και θ_0 είναι η γωνία επαφής με την επίπεδη επιφάνεια. Η παραπάνω εξίσωση ουσιαστικά αποτελεί μια διόρθωση της εξίσωσης Young.

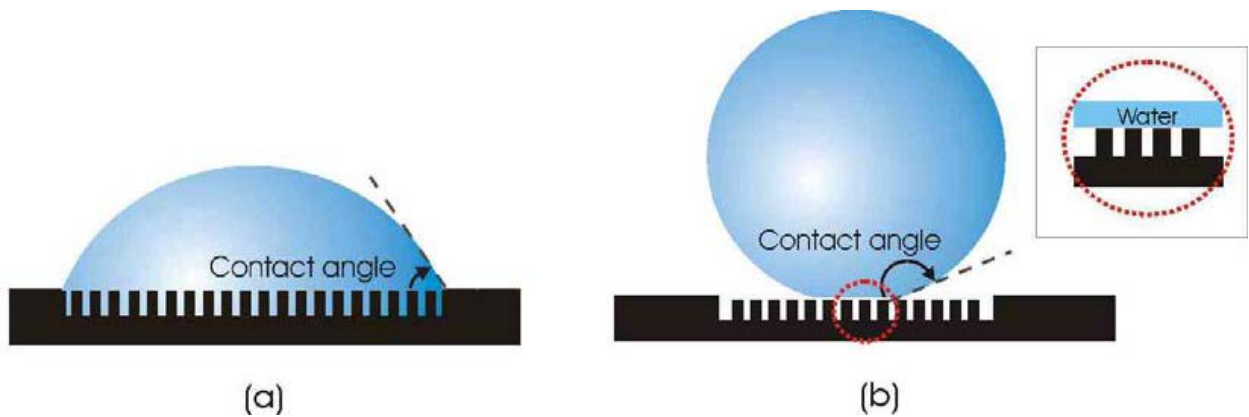
Δεδομένου ότι το r είναι πάντα μεγαλύτερο της μονάδας ($r > 1$), το μοντέλο αυτό προβλέπει ότι η γωνία επαφής, θα μειωθεί/αυξηθεί με την τραχύτητα της επιφάνειας για μια αρχικά υδρόφιλη/υδρόφοβη επιφάνεια.

Σε αντίθεση, το μοντέλο του Cassie-Baxter υποστηρίζει ότι το ρευστό δεν διαπερνά εντελώς την τραχιά επιφάνεια, αλλά αέρας παγιδεύεται κάτω από αυτό. Αυτή η περίπτωση είναι το φαινόμενο της <<ετερογενούς διαβροχής>>. Ουσιαστικά το υγρό σχηματίζει μια σύνθετη επιφάνεια με το τραχύ υπόστρωμα, στο οποίο η επαφή υγρού-επιφάνειας, χωρίζεται στη διεπαφή υγρού-στερεού και υγρού-αέρα. Στο μοντέλο αυτό η φαινόμενη γωνία επαφής, θ_{CB} , δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\cos\theta_{CB} = -1 + f(1 + \cos\theta_0)$$

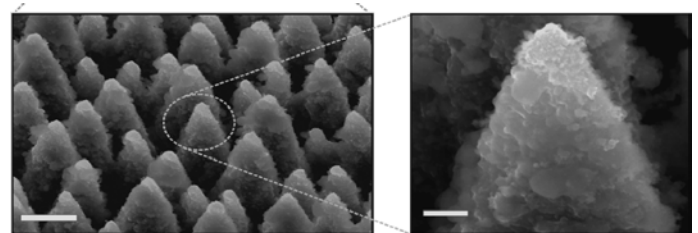
, όπου f είναι η επιφάνεια που βρέχεται από τη σταγόνα. Αφού το f είναι πάντα μικρότερο από τη μονάδα, το μοντέλο αυτό προβλέπει πάντα ενίσχυση της υδροφοβικότητας, ανεξάρτητα από την τιμή της αρχικής γωνίας επαφής θ_0 . Όσο χαμηλότερη είναι η τιμή του f , τόσο μεγαλύτερη είναι η γωνία επαφής που μετράται.

Στο ακόλουθο σχήμα διαφαίνεται χαρακτηριστικά η διαφορά των δύο μοντέλων που προαναφέρθηκαν.



Σχήμα 7 (a) Wenzel & (b) Cassie-Baxter

Κρίνεται επίσης σημαντικό να αναφερθεί, ότι για την δημιουργία υπερυδροφοβής επιφάνειας απαιτείται η ύπαρξη ιεραρχικής δομής. Πιο συγκεκριμένα να διαθέτει χαρακτηριστικά τραχύτητας διπλής κλίμακας, κωνικοί θύλακες μικρομετρικής κλίμακας πάνω στους



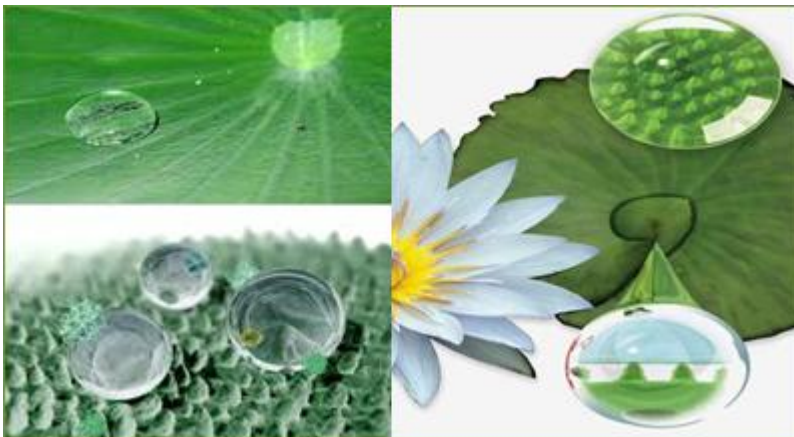
Σχήμα 8: Εικόνα SEM τεχνητής υπερυδροφοβής επιφάνειας. Κωνικές απολήξεις μικρομετρικής κλίμακας επικαλυμμένες με νανομετρικής κλίμακας πορεζοχές

οποίους εμφανίζονται προεξοχές νανομετρικής κλίμακας. Με συνδυασμό λοιπόν μορφολογίας διπλής κλίμακας και υδρόφοβης επικάλυψης, μπορούμε να έχουμε υπερυδρόφοβη επιφάνεια.

1.6.2 ΑΥΤΟΚΑΘΑΡΙΖΟΜΕΝΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

Με βάση όσα αναφέραμε παραπάνω συμπεραίνουμε ότι όταν μία επιφάνεια παρουσιάζει υπερυδρόφιλη ($CA < 10$) ή υπερυδρόφοβη συμπεριφορά ($CA > 150$) τότε έχει την ιδιότητα του αυτοκαθαρισμού. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα που μας προσφέρει η ίδια η φύση, υπερυδρόφοβης αυτοκαθαριζόμενης επιφάνειας είναι τα φύλλα του λωτού. Στα οποία παρατηρήθηκε ότι όταν πέσει μια σταγόνα πάνω, αυτή διατηρεί το σφαιρικό της σχήμα, κυλιέται και συμπαρασύρει μαζί της τυχόν σκόνες και βρωμιές. Αυτό που έδειξαν τα φύλλα του είναι ότι έχουν επιδερμικά κύτταρα με τραχιά επιφάνεια επικαλυμμένα με κρυσταλλικό κερί και αυτό περιέχει ένα υδατο-απωθητικό στρώμα που ενισχύει την επιφανειακή τραχύτητα.

Το κρυσταλλικό κερί βρέχεται ελάχιστα με αποτέλεσμα τα σταγονίδια να ελαχιστοποιούν τη επαφή με την επιφάνεια σχηματίζοντας σφαιρικά σταγονίδια (σχήμα 9)

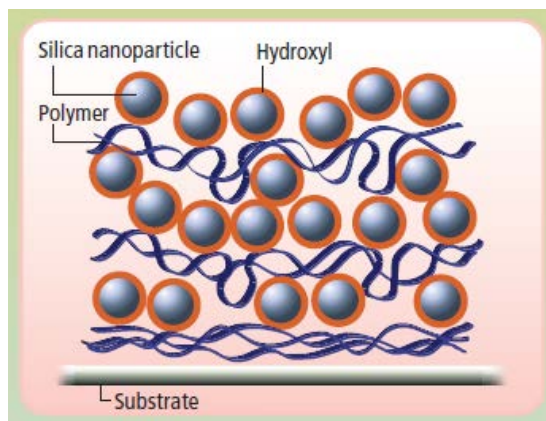


Σχήμα 9 Φύλλο Λωτού

1.6.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Η ιδιότητα του αυτοκαθαρισμού είναι ιδιαίτερα σημαντική για τον άνθρωπο τόσο στην καθημερινότητα του όσο και σε πλήθος εφαρμογών. Κάποιες εφαρμογές επιφανειών με αυτή την ιδιότητα είναι:

- ✓ Αντιβακτηριδιακή δράση, κυρίως για νοσοκομειακές εγκαταστάσεις
- ✓ Καθαρισμός της ατμόσφαιρας, σε εξωτερικούς / εσωτερικούς χώρους
- ✓ Αντιθαμβωτικές επιφάνειες, για διάφορα προϊόντα υάλων
- ✓ Σε γεωργικές εγκαταστάσεις, για αποφυγή υγρασίας
- ✓ Σε υφάσματα, για αφαίρεση οσμών και λεκέδων



Σχήμα 10 Υφασμα με λεκέδες (αριστερά) και εφαρμογή για αντιθαμβωτικές επιφάνειες (δεξιά)

Έτσι λοιπόν δικαιολογείται και η ραγδαία εξέλιξη των τεχνολογιών προς αυτή την κατεύθυνση που έχει ως στόχο τη βελτίωση των βιοτικών και μη αναγκών μας.

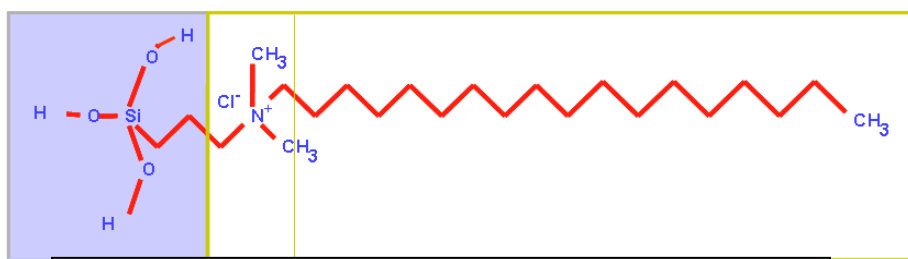
1.7 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΠΕΡΥΔΡΟΦΟΒΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ

Η κατάσταση του αυθόρμητου σχηματισμού των αυτό-οργανούμενων (self-assembly) μονοστρωμάτων (SAM) σε διαφορετικά υποστρώματα, καθώς και σε νανοσωματίδια, ερευνάται. Η αυτό-οργάνωση (self-assembly) συνεπάγεται την αυθόρμητη ανάπτυξη από μόρια, μοριακά συμπλέγματα, και συγκεντρωτικές δομές με δύο και τρεις διαστάσεις με ελκτικές δυνάμεις ή σχηματισμό χημικών δεσμών.

Συστήματα αυτό-οργάνωσης

Τα οφέλη της χημικής αυτό-οργάνωσης (self-assembly) γίνονται ολοένα και περισσότερο κατανοητά. Αυτή η προσέγγιση επιτρέπει την κατασκευή κατάλληλα προσανατολισμένων δομών (2D,3D) Ένα μεγάλο εύρος μορίων και συγκεντρωτικών δομών (νανοσωματίδια για παράδειγμα) έχουν τις επιθυμητές λειτουργικές χαρακτηριστικές ομάδες, οι οποίες μπορούν εύκολα να αυτό-οργανωθούν (self-assembly) κάτω από κατάλληλες συνθήκες. Επιπλέον, οι 3D δομές μπορούν να κατασκευαστούν είτε συνδυάζοντας διάφορες χημικές μεθόδους (π.χ. αυτό-οργάνωσης, μονοστρώματα alkanethiol, και layer-by-layer αυτο-οργάνωση νανοσωματιδίων) είτε συνδυάζοντας διάφορες χημικές και φυσικές μεθόδους (π.χ. εναπόθεση μονοστρώματος alkanethiol πάνω σε πολύ λεπτό φιλμ το οποίο τοποθετήθηκε στρώμα χρυσού).

Στη παρούσα διπλωματική εργασία το επιφανειοδραστικό μόριο που χρησιμοποιήσαμε είναι το ακόλουθο.



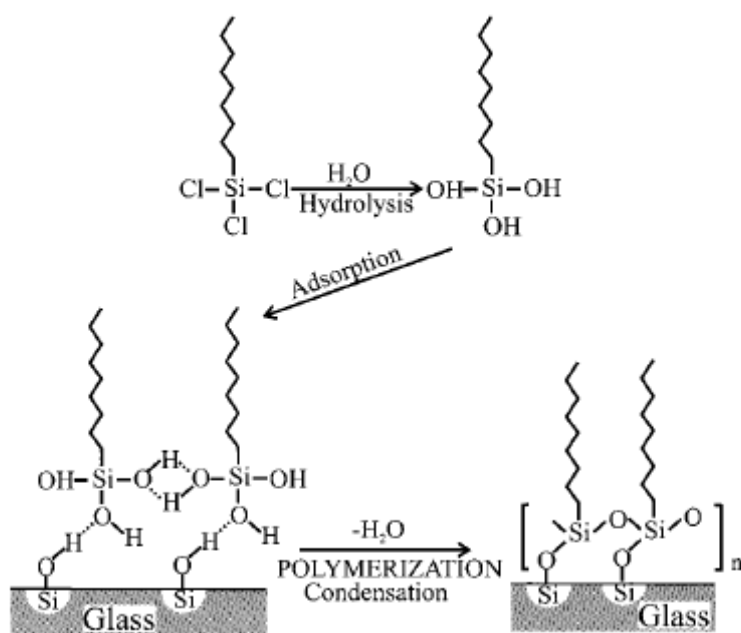
Σχήμα 11 Επιφανειοδραστικό μόριο ammonium chloride

Ο λόγος που χρησιμοποιήσαμε αυτό το επιφανειοδραστικό μόριο είναι γιατί αποτελείται από μία υδρόφοβη αλυσίδα και έχει μία υδρόφιλη κεφαλή. Όταν έρθουν σε επαφή με την επιφάνεια,

αντιδράνε με τα υδροξύλια (OH) παράγοντας αιθανόλη και σχηματίζουν έτσι δεσμούς με την επιφάνεια και προσκολλούνται σε αυτή, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.

Αυτό-οργάνωση μονοστοιβάδων

Η μεταφορά μιας καλά καθορισμένης μονοστοιβάδας από επιφάνεια υδατικού διαλύματος σε στερεό υπόστρωμα καταδείχθηκε από τον Langmuir-Blodgett (LB). Ωστόσο τα LB – υμένα είναι δυσκίνητα και χρονοβόρα και απαιτείται μια ισορροπία. Τα προβλήματα αυτά έχουν ξεπεραστεί από τον αυθόρμητο σχηματισμό αυτό-οργάνωσης μονοστρωμάτων σε υποστρώματα. Η **αυτό-οργάνωση** (self-assembly) διέπεται από ισχυρή έλξη (χημειορρόφηση ή σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού) μιας κατάλληλης λειτουργικής ομάδας, ως κεφαλή επάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος, και από την υδρόφοβη αλληλεπίδραση μεταξύ των ουρών των υδρογονανθράκων των μορίων που αποτελούν τις αυτό-οργανωμένες (self-assembly) μονοστοιβάδες. Ο σχηματισμός μιας αυτό-οργάνωσης (self-assembly) μονοστοιβάδας μπορεί να παρακολουθείται *in situ*, ηλεκτροχημικά (μικροζυγό κρυστάλλου χαλαζία, κυκλική βολτομετρία, και φασματοσκοπία εμπέδησης) και οπτικές (ελλειψομετρία, πλασμονίου επιφανείας τομογραφία, και υπέρυθη φασματοσκοπία απορρόφησης ανάκλασης) μετρήσεις. Η δομή μιας αυτό-οργανωμένης (self-assembly) μονοστοιβάδας που σχηματίζεται μπορεί να απεικονιστεί, *ex situ*, με μικροσκοπικές τεχνικές (SEM,AFM).



Σχήμα 12 επιφανειοδραστικό σε επιφάνεια

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.0 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των υδατικών εναιωρημάτων (sols) είναι τα ακόλουθα :

- Titanium(IV) isopropoxide
- Tetraethyl orthosilicate (reagent grade , 98%)
- Zirconium(IV) butoxide solution (80 wt. % in 1 – butanol)
- Ethanol absolute
- Acetic acid
- Dimethyloctadecyl Ammonium chloride solution (42 wt. % in methanol)

Για την παρασκευή τους χρησιμοποιήθηκαν :

- Αναδευτήρας
- Ογκομετρικοί σωλήνες
- Ποτήρι ζέσεως

2.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ

❖ Για την παρασκευή του οξειδίου του τιτανίου ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία
Σε ένα δοχείο 40-50 ml προσθέσαμε με έναν ογκομετρικό σωλήνα 10 ml titanium isopropoxide. Αμέσως μετά έγινε προσθήκη 30 ml ethanol absolute και 2 ml acetic acid (αυτό έγινε για να ρίξουμε το pH ώστε το στο διάλυμα να μείνει σε υγρή μορφή και να μην πολυμεριστεί και προκύψει υδρόλυση του τιτανίου). Ακολούθως προσθέσαμε 1 ml απιονισμένο νερό και αφήσαμε το μίγμα υπό ανάδευση για 15 min. Αφού πέρασαν τα 15 min

έγινε προσθήκη 3 ml nitric acid και αφήσαμε το τελικό μίγμα για ανάδευση 2 ώρες. Το διάλυμα είχε ένα διαυγές κίτρινο χρώμα στην τελική του μορφή.

❖ Για την παρασκευή του οξειδίου του πυριτίου ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία
Σε ένα δοχείο 40-50 ml προσθέσαμε με έναν ογκομετρικό σωλήνα 10 ml tetraethyl orthosilicate . Αμέσως μετά έγινε προσθήκη 30 ml ethanol absolute και 2 ml acetic acid. Ακολούθως προσθέσαμε 1 ml απιονισμένο νερό και αφήσαμε το μίγμα υπό ανάδευση για 15 min. Αφού πέρασαν τα 15 min έγινε προσθήκη 3 ml nitric acid και αφήσαμε το τελικό μίγμα για ανάδευση 2 ώρες. Το διάλυμα είχε διαυγές χρώμα στην τελική του μορφή. Παρατηρήθηκε πολυμερισμός του, μετά από 3 εβδομάδες.

❖ Για την παρασκευή του οξειδίου του ζirkονίου ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία
Σε ένα δοχείο 40-50 ml προσθέσαμε με έναν ογκομετρικό σωλήνα 10 ml Zirconium butoxide . Αμέσως μετά έγινε προσθήκη 30 ml ethanol absolute και 2 ml acetic acid. Ακολούθως προσθέσαμε 1 ml απιονισμένο νερό και αφήσαμε το μίγμα υπό ανάδευση για 15 min. Αφού πέρασαν τα 15 min έγινε προσθήκη 3 ml nitric acid και αφήσαμε το τελικό μίγμα για ανάδευση 2 ώρες. Το διάλυμα είχε διαυγές χρώμα στην τελική του μορφή.

❖ Για την παρασκευή οξειδίων τιτανίου και πυριτίου
Σε ένα δοχείο 40-50 ml προσθέσαμε με έναν ογκομετρικό σωλήνα 5 ml titanium isopropoxide και 5 ml tetraethyl orthosilicate. Αμέσως μετά έγινε προσθήκη 30 ml ethanol absolute και 2 ml acetic acid. Ακολούθως προσθέσαμε 1 ml απιονισμένο νερό και αφήσαμε το μίγμα υπό ανάδευση για 15 min. Αφού πέρασαν τα 15 min έγινε προσθήκη 3 ml nitric acid και αφήσαμε το τελικό μίγμα για ανάδευση 2 ώρες. Το διάλυμα είχε διαυγές κίτρινο χρώμα στην τελική του μορφή.

❖ Για την παρασκευή οξειδίων πυριτίου και ζirkονίου
Σε ένα δοχείο 40-50 ml προσθέσαμε με έναν ογκομετρικό σωλήνα 2,5 ml tetraethyl orthosilicate και 2,5 ml zirconium butoxide . Αμέσως μετά έγινε προσθήκη 15 ml ethanol absolute και 1 ml acetic acid. Ακολούθως προσθέσαμε 0,5 ml απιονισμένο νερό και αφήσαμε το μίγμα υπό ανάδευση για 15 min. Αφού πέρασαν τα 15 min έγινε προσθήκη 1,5 ml nitric

acid και αφήσαμε το τελικό μίγμα για ανάδευση 2 ώρες. Το διάλυμα ήταν γαλάκτωμα στην τελική του μορφή.

❖ Για την παρασκευή οξειδίων τιτανίου και ζirkονίου

Σε ένα δοχείο 40-50 ml προσθέσαμε με έναν ογκομετρικό σωλήνα 2,5 ml titanium isopropoxide και 2,5 ml zirconium butoxide. Αμέσως μετά έγινε προσθήκη 15 ml ethanol absolute και 1 ml acetic acid. Ακολούθως προσθέσαμε 0,5 ml απιονισμένο νερό και αφήσαμε το μίγμα υπό ανάδευση για 15 min. Αφού πέρασαν τα 15 min έγινε προσθήκη 1,5 ml nitric acid και αφήσαμε το τελικό μίγμα για ανάδευση 2 ώρες. Το διάλυμα ήταν γαλάκτωμα στην τελική του μορφή.

❖ Για την παρασκευή οξειδίων τιτανίου, ζirkονίου και πυριτίου

Σε ένα δοχείο 40-50 ml προσθέσαμε με έναν ογκομετρικό σωλήνα 2 ml titanium isopropoxide , 2 ml zirconium butoxide και 2 ml tetraethyl orthosilicate . Αμέσως μετά έγινε προσθήκη 16 ml ethanol absolute και 2 ml acetic acid. Ακολούθως προσθέσαμε 1,5 ml απιονισμένο νερό και αφήσαμε το μίγμα υπό ανάδευση για 15 min. Αφού πέρασαν τα 15 min έγινε προσθήκη 2,5 ml nitric acid και αφήσαμε το τελικό μίγμα για ανάδευση 2 ώρες. Το διάλυμα είχε διαυγές κίτρινο χρώμα στην τελική του μορφή.

❖ Για την παρασκευή οξειδίου του τιτανίου με προσθήκη επιφανειοδραστικού

Χρησιμοποιήσαμε το υπάρχων διάλυμα οξειδίου του τιτανίου. Σε ένα δοχείο 20-30 ml πήραμε από το οξείδιο του τιτανίου 20 ml και προσθέσαμε και 2 ml επιφανειοδραστικού. Αφήσαμε το μίγμα υπό ανάδευση για 15 min. Το τελικό διάλυμα είχε χρώμα διαυγές κίτρινο.

❖ Για την παρασκευή οξειδίου του ζirkονίου με προσθήκη επιφανειοδραστικού

Χρησιμοποιήσαμε το υπάρχων διάλυμα οξειδίου του ζirkονίου. Σε ένα δοχείο 20-30 ml πήραμε από το οξείδιο του ζirkονίου 20 ml και προσθέσαμε και 2 ml επιφανειοδραστικού. Αφήσαμε το μίγμα υπό ανάδευση για 15 min. Το τελικό διάλυμα είχε χρώμα διαυγές.

❖ Για την Παρασκευή οξειδίου του τιτανίου, πυριτίου και ζirkονίου

Χρησιμοποιήσαμε το υπάρχων διάλυμα οξειδίου του τιτανίου, πυριτίου και ζirkονίου . Σε ένα δοχείο 20-30 ml πήραμε από το οξείδιο του τιτανίου, πυριτίου και ζirkονίου 20 ml και

προσθέσαμε και 2 ml επιφανειοδραστικού. Αφήσαμε το μίγμα υπό ανάδευση για 15 min. Το
τελικό διάλυμα είχε χρώμα διαυγές.

2.2 ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

Για τη διεκπεραίωση των πειραμάτων έγινε χρήση δύο υποστρωμάτων από το ίδιο υλικό αλλά με διαφορετικές διαστάσεις. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε γυαλί μικροσκοπίου διαστάσεων 2,5 cm x 2,5 cm για την τεχνική ελεγχόμενης περιστροφής (spin-coating) και 2,5 cm x 5 cm για την τεχνική εμβάπτισης-απόσυρσης (dip-coating). Ο λόγος που χρησιμοποιήσαμε το συγκεκριμένο υλικό ήταν διότι θέλαμε να μελετηθεί η υδροφιλία/υδροφοβία σε ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό όπως το γυαλί. Η χρήση των υποστρωμάτων έγινε μετά από τον καθαρισμό τους σε υπερύχους. Αρχικά τοποθετήσαμε τα υποστρώματα ένα μέσα σε προπανόλη και έπειτα σε αιθανόλη για 15 λεπτά στο καθένα, αμέσως μετά τα στεγνώναμε με τη βοήθεια αέρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΜΕΝΙΩΝ

3.1 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΥΜΕΝΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ-ΑΠΟΣΥΡΣΗΣ (DIP-COATING)

Με τη μέθοδο αυτή γίνεται εμβάπτιση του υποστρώματος μέσα στο εναιώρημα. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε γιατί βάση θεωρητικών προβλέψεων θα υπήρχε ομοιόμορφη επικάλυψη του διαλύματος στο υμένιο.

Η ταχύτητα καθόδου και ανόδου διατηρήθηκε ίδια και ήταν 4 cm/min. Αυτό έγινε για το λόγο ότι σε μεγαλύτερες ταχύτητες, κυρίως ανόδου, το υδατικό εναιώρημα δεν θα έκανε καλή επικάλυψη στο υπόστρωμα.



Σχήμα 13 Όργανο για Dip Coating

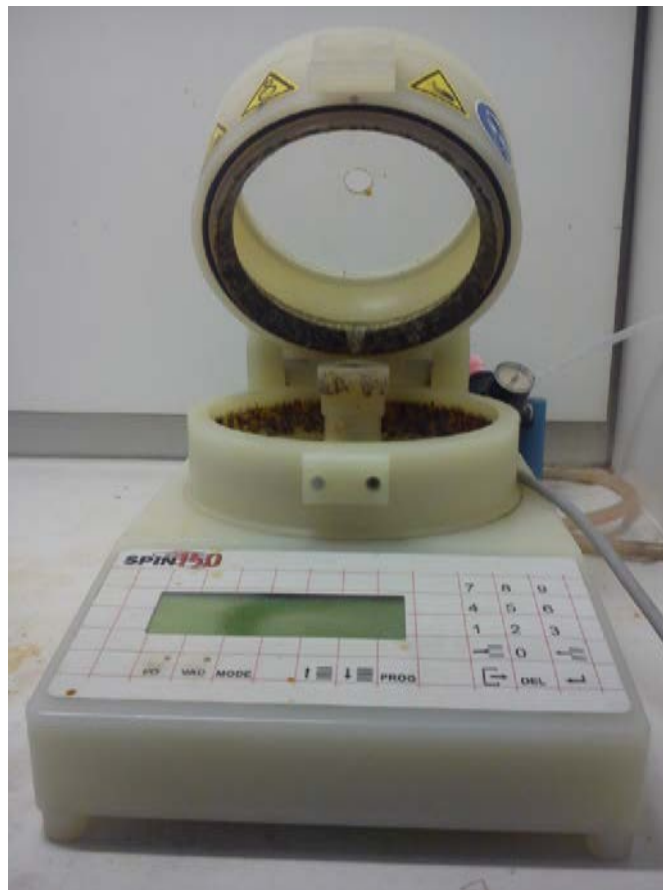
Ακολουθήσαμε δύο παραμέτρους :

1. **αριθμός των εμβαπτίσεων**, πραγματοποιήθηκε μία σειρά από 1 εμβάπτιση και μία σειρά από 2, για την μελέτη της ομοιομορφίας.

2. *Θερμική κατεργασία* του κάθε υμενίου, για την μελέτη της συμπεριφοράς σε διαφορετικές συνθήκες.

3.2 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΥΜΕΝΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗΣ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗΣ (SPIN COATING)

Με τη μέθοδο αυτή γίνεται τοποθέτηση εναιωρήματος πάνω στο υμένιο με μία πιπέτα και έπειτα γίνεται περιστροφή. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε γιατί βάση θεωρητικών προβλέψεων αναμένεται λεπτή και ομοιόμορφη επικάλυψη.



Σχήμα 14 Όργανο για Spin Coating

Ακολουθήθηκαν τέσσερις παραμέτροι :

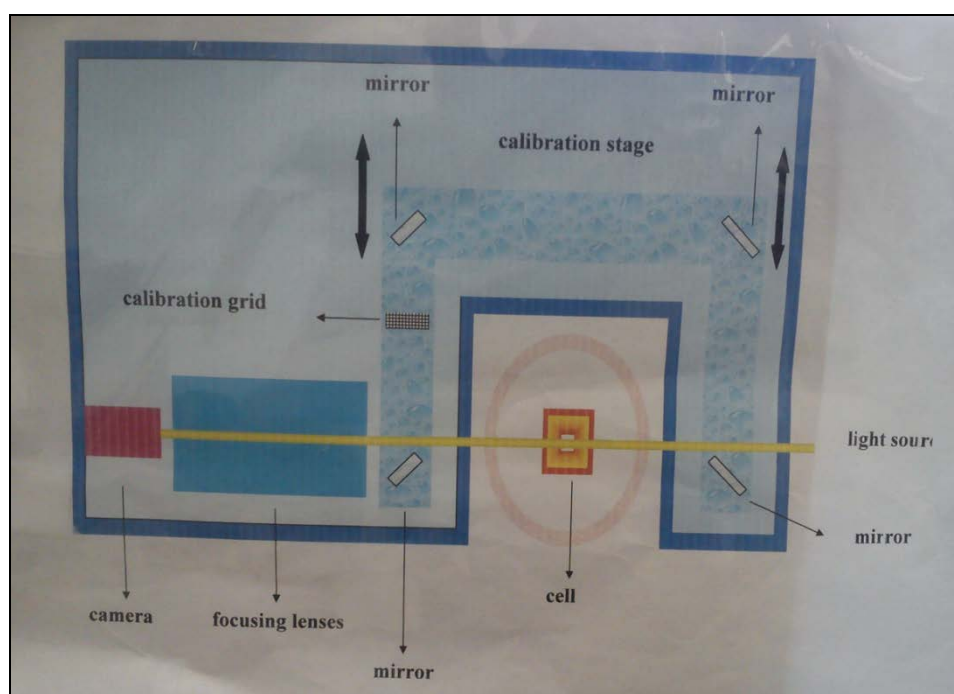
1. *χρόνος περιστροφής*, ορίσαμε στα 30 sec και 60 sec
2. *ταχύτητα περιστροφής*, ρυθμίσαμε στις 3000 rpm και στις 5000 rpm για να έχουμε πιο λεπτή επίστρωση
3. *Αριθμός σταγόνων* που εναποθέσαμε στο υπόστρωμα, εναποθέσαμε 7 και 14 σταγόνες.

4. *Θερμική κατεργασία*, όπως και στην προηγούμενη τεχνική.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΜΕΤΡΗΣΗ ΓΩΝΙΑΣ ΔΙΑΒΡΟΧΗΣ

4.1 ΓΩΝΙΟΜΕΤΡΟ

Το όργανο που χρησιμοποιήσαμε για τη μέτρηση της γωνίας διαβροχής ονομάζεται γωνιόμετρο. Αποτελείται από μία κάμερα, μία λάμπα και μία οθόνη στην οποία βλέπουμε τη σταγόνα πάνω στο δείγμα μας. Η αρχή λειτουργίας του είναι η εξής:



Σχήμα 15 Γωνιόμετρο

τοποθετούμε το δείγμα μπροστά από την κάμερα, έπειτα βάζουμε πάνω του τη σταγόνα, με μία πιπέτα ρυθμισμένη στα 5 mm, ακολούθως εστιάζουμε με μικρομετρικές κινήσεις έτσι ώστε να μπορούμε να έχουμε την καλύτερη δυνατή εικόνα. Τέλος αποθηκεύαμε την τελική εικόνα σε μία δισκέτα και με τη βοήθεια του προγράμματος imageJ παίρναμε την αριθμητική τιμή για τη γωνία διαβροχής.

Να σημειωθεί ότι πάνω σε κάθε δείγμα τοποθετούνταν τρεις σταγόνες και άρα παίρναμε τρεις φωτογραφίες για το καθένα, με σκοπό να ελαχιστοποιήσουμε το σφάλμα της μέτρησης. Έτσι οι τιμές που παρουσιάζονται στις επόμενες παραγράφους είναι η μέση τιμή αυτών.

4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΩΝΙΑΣ ΕΠΑΦΗΣ ΣΕ ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ ΠΟΥ ΑΝΑΠΤΥΧΘΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ-ΑΠΟΣΥΡΣΗΣ(DIP COATING)

Τα αποτελέσματα για τα υμένα που αναπτύχθηκαν με την τεχνική εμβάπτισης-απόσυρσης παρουσιάζονται ακολούθως.

Πίνακας 5 αποτελέσματα εναιωρημάτων, με εμβάπτιση-απόσυρση

Δείγμα / °C	1 ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ				2 ΕΜΒΑΠΤΙΣΕΙΣ			
	SG1	SG2	SG3	SG4	SG1	SG2	SG3	SG4
RT	91.1	35	88.6	50.1	94.5	37.3	52.2	49.7
100	67.4	26.5	66	40.1	87.6	39.7	86.6	50.2
200	60.9	28.1	62.2	34.2	74.4	23	51.7	31.1
300	20.6	0	0	0	73.7	0	0	21.8
400	0	0	0	0	0	0	0	0

Συμπεράσματα:

- Για τα δείγματα με μία εμβάπτιση, παρατηρείται ότι σε συνθήκες δωματίου παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη γωνία διαβροχής. Συγκεκριμένα το οξείδιο του τιτανίου δείχνει να έχει υδρόφοβο χαρακτήρα, καθώς επίσης το οξείδιο του ζirkονίου βρίσκεται στο μεταίχμιο χαρακτηρισμού του ως υδρόφιλο ή υδρόφοβο όπως φαίνεται και στον πίνακα. Τα υπόλοιπα εναιωρήματα (δηλ. πυρίτιο και μίγμα πυριτίου-τιτανίου) έχουν ξεκάθαρα υδρόφιλη συμπεριφορά. Ακόμη, όσο προχωράμε σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, παρατηρούμε μείωση της γωνίας διαβροχής και στους 300 και 400 βαθμούς κελσίου έχουμε το φαινόμενο της πλήρης διαβροχής.
- Για τα δείγματα με δύο εμβάπτισεις, παρατηρείται και πάλι υδρόφοβη συμπεριφορά για το οξείδιο του τιτανίου ενώ υδρόφιλη για τα υπόλοιπα εναιωρήματα. Σε αυτή την παράμετρο παρατηρείται αύξηση της γωνίας διαβροχής μόνο στους 100 βαθμούς για το

οξειδίο του ζιρκονίου. Στους 300 παρατηρούμε υδρόφιλη συμπεριφορά μόνο για το οξειδίο του τιτανίου και για το μίγμα τιτανίου-πυριτίου. Ενώ στους 400 έχουμε το φαινόμενο της πλήρης διαβροχής για όλα τα εναιωρήματα. Γενικότερα το οξειδίο του τιτανίου δείχνει να έχει μία σχετικά σταθερή συμπεριφορά, αφού η τιμή της γωνίας διαβροχής μειώνεται ελάχιστα και όχι απότομα μέχρι και τη θερμική κατεργασία των 300 βαθμών κελσίου.

- *Συγκεντρωτικά και για τις δύο παραμέτρους, παρατηρούμε πλήρη διαβροχή στους 400 βαθμούς και αυτό συμβαίνει μάλλον για το λόγο ότι χάνονται όλα τα οργανικά και άρα δεν έχουμε πολύ καλή ομοιομορφία με αποτέλεσμα να απλώνει η σταγόνα πάνω στην επιφάνεια. Συγκριτικά, βλέπουμε ότι το οξειδίο του τιτανίου σε θερμοκρασία δωματίου είναι υδρόφοβο και όσο αυξάνεται η θερμοκρασία γίνεται υδρόφιλο, χωρίς ιδιαίτερα απότομες αλλαγές (εκτός από τους 400°C). Αμέσως μετά, σε κατάταξη από τις μεγαλύτερες στις μικρότερες γωνίες, είναι το ζιρκόνιο και ακολουθεί το μίγμα τιτανίου-πυριτίου αφήνοντας τελευταίο το οξειδίο του πυριτίου. Το οξειδίο του πυριτίου πιθανότατα έχει αυτή την υδρόφιλη συμπεριφορά, επειδή το υπόστρωμα που χρησιμοποιήσαμε έχει και αυτό προσμίξεις πυριτίου. Άρα δεν αντιδράνε μεταξύ τους.*

4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΩΝΙΑΣ ΕΠΑΦΗΣ ΣΕ ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ ΠΟΥ ΑΝΑΠΤΥΧΘΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗΣ ΠΕΡΙΣΤΟΦΗΣ(SPIN COATING)

Στα επόμενα υποκεφάλαια θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα που πήραμε με την τεχνική ελεγχόμενης περιστροφής για κάθε εναιώρημα ξεχωριστά καθώς και τα συμπεράσματα που απορρέουν.

4.3.1 ΓΙΑ ΤΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Πίνακας 6 Αποτελέσματα οξειδίου του τιτανίου, με ελεγχόμενη περιστροφή

SG1	RT	100 ^o C	200 ^o C	300 ^o C	400 ^o C
sc1	85.5	25.9	30.5	15.1	21.3
sc2	80.4	27.4	31.1	27.8	30.5
sc3	75.7	58.8	22.5	25.5	20.4
sc4	72.7	57.3	37.3	0	23.8
sc5	70.1	44.6	25	24.7	18.6
sc6	75.2	59.8	17.3	0	0
sc7	74.8	59	20.5	0	0
sc8	75.8	61.7	33.8	0	0

Συμπεράσματα:

- Παρατηρείται ότι τη μεγαλύτερη τιμή για την γωνία διαβροχής την έχουμε στη θερμοκρασία δωματίου, με την υψηλότερη να είναι υπό τις παραμέτρους: 30sec , 3000rpm και 7 σταγόνες νερού. Στους 100^oC έχουμε μείωση της γωνίας διαβροχής κατά μέσο όρο 30 μοίρες, με εξαίρεση τα υμένα που αναπτύχθηκαν με σταθερές τις παραμέτρους των 30sec και 3000rpm τα οποία έδειξαν μεγαλύτερη μείωση. Προχωρώντας στους 200^oC συνεχίζει να μειώνεται η γωνία. Τέλος στους 300^oC και 400^oC παρατηρείται κι' άλλη μείωση της όχι όμως πολύ μεγάλη, εμφανίζοντας και το

φαινόμενο της πλήρης διαβροχής κυρίως όταν κρατάμε σταθερό το χρόνο περιστροφής στα 60 δευτερόλεπτα.

4.3.2 ΓΙΑ ΤΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

Πίνακας 7 Αποτελέσματα οξειδίου του πυριτίου, με ελεγχόμενη περιστροφή

SG2	RT	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C
sc1	34.1	41.9	30.6	0	0
sc2	42.1	39.9	27.3	0	0
sc3	43.1	43.9	29.2	0	0
sc4	42.7	41.8	28.7	0	0
sc5	44.7	45.4	30.6	0	0
sc6	45	41	33.3	0	0
sc7	46.5	43.5	30	0	0
sc8	45.1	42.4	29.2	0	0

Συμπεράσματα:

- Από τις μετρήσεις μας φαίνεται ότι το οξείδιο του πυριτίου έχει μία υδρόφιλη συμπεριφορά σε θερμοκρασία δωματίου και στους 100 °C, με τη γωνία διαβροχής να κυμαίνεται περίπου στις 43 μοίρες. Στους 200 °C έχουμε μία μικρή μείωση της γωνίας, με ένα μέσο όρο στις 15 μοίρες. Όσο για τα αποτελέσματα από τη θερμική κατεργασία στους 300 °C και 400 °C έχουμε ξεκάθαρα σε κάθε παράμετρο που χρησιμοποιήσαμε πλήρη διαβροχή. Αυτή είναι και η αναμενόμενη συμπεριφορά που περιμέναμε να παρατηρήσουμε.

4.3.3 ΓΙΑ ΤΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ

Πίνακας 8 Αποτελέσματα οξειδίου του ζirkονίου, με ελεγχόμενη περιστροφή

SG3	RT	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C
sc1	99.4	97.1	71.4	45.9	0
sc2	96.3	91.3	63.3	31.1	0
sc3	95.8	95.6	64.5	17.1	0
sc4	94.2	93.8	65.2	43.1	0
sc5	92.8	95.2	59.6	43.9	0
sc6	97.7	99.7	64	48.2	0
sc7	95.4	93	63.1	29.1	0
sc8	101.5	98.1	67.4	42.6	0

Συμπεράσματα:

- Τα υμένα που αναπτύχθηκαν με οξείδιο του ζirkονίου, δείχνουν να έχουν υδρόφοβη συμπεριφορά σε θερμοκρασία δωματίου και στους 100 °C με ασήμαντες διακυμάνσεις της γωνίας για κάθε παράμετρο. Στους 200 °C παρατηρείται πτωτική συμπεριφορά κατά 30 μοίρες. Ομοίως και για τους 300 °C κατά 20 μοίρες. Όσο για τη συμπεριφορά τους στους 400 °C έχουμε και πάλι, όπως και στα προηγούμενα εναιωρήματα, το φαινόμενο της πλήρους διαβροχής.

4.3.4 ΓΙΑ ΤΟ ΜΙΓΜΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ-ΠΥΡΙΤΙΟΥ

Πίνακας 9 Αποτελέσματα οξειδίου τιτανίου-πυριτίου, με ελεγχόμενη περιστροφή

SG4	RT	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C
sc1	59	53.8	48.8	21.5	40.8
sc2	62.8	52.3	45.5	40.3	0
sc3	65.3	54.4	50.9	32.1	43.4
sc4	61.2	56.9	49.8	33.2	27.1
sc5	62.9	56.2	49.2	25.1	40.9
sc6	69.3	49.6	45.9	0	0
sc7	66.6	48.6	43.8	0	0
sc8	66.4	48.4	48.4	20	0

Συμπεράσματα:

- Αυτό που παρατηρούμε από τις τιμές που πήραμε για τη γωνία διαβροχής του μίγματος, είναι ότι εμφανίζει υδροφιλία. Συγκεκριμένα σε θερμοκρασία δωματίου έχει τη μεγαλύτερη γωνία διαβροχής. Ακολούθως στους 100 °C δείχνει να μειώνεται κατά 10 μοίρες, αλλά σταθερά σε κάθε παράμετρο, όπως και στους 200 °C έχουμε ακριβώς την ίδια συμπεριφορά. Από εκεί και έπειτα, σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, δεν έχουμε μία σταθερή μείωση της γωνίας διαβροχής, αντιθέτως παρατηρείται να έχουμε και το φαινόμενο της πλήρης διαβροχής κυρίως στις ακόλουθες περιπτώσεις α) χρόνος 60sec , ταχύτητα 3000 στροφές και 14 σταγόνες και β) χρόνος 60sec , 5000 στροφές και 7 σταγόνες. Γεγονός που δεν μας επιτρέπει να βγάλουμε κάποιο λογικό συμπέρασμα.

4.3.5 ΓΙΑ ΤΟ ΜΙΓΜΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ-ΠΥΡΙΤΙΟΥ-ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ

Στους πίνακες που θα ακολουθήσουν σε αυτήν και στις υπόλοιπες παραγράφους , θα παρουσιάζονται μετρήσεις μόνο για συγκεκριμένες παραμέτρους (sc1,sc2,sc5 και sc6). Αυτό συμβαίνει για το λόγο ότι από όλες τις προηγούμενες μετρήσεις παρατηρήθηκε καλύτερη ομοιομορφία του υμενίου μας καθώς επίσης και μία πιο σταθερή συμπεριφορά ως προς τη μείωση της γωνίας διαβροχής.

Πίνακας 10 Αποτελέσματα οξειδίου τιτανίου-πυριτίου-ζirkονίου, με ελεγχόμενη περιστροφή

SG7	RT	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C
sc1	56	52.7	47.6	0	0
sc2	57.6	55.3	48.5	0	0
sc5	59.5	63.5	55.8	0	0
sc6	62.6	47.3	47.4	0	0

Συμπεράσματα:

- Για αυτό το εναιώρημα παρατηρείται υδροφιλία , με σχεδόν σταθερή γωνία διαβροχής υπό συνθήκες δωματίου και 100 °C. Βλέπουμε μία μικρή μείωση στους 200 °C και απότομα έχουμε πλήρη διαβροχή στους 300 °C και 400 °C.

4.3.6 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κοιτάζοντας συγκεντρωτικά όλες τις παραπάνω μετρήσεις, χωρίς χρήση της γενικότητας, καταλαβαίνουμε ότι σχεδόν για όλα τα εναιωρήματα και σχεδόν για όλες τις παραμέτρους στους 400 °C έχουμε το φαινόμενο της πλήρους διαβροχής. Σε θερμοκρασία δωματίου το οξείδιο του τιτανίου και του ζirkονίου χαρακτηρίζονται υδρόφοβα. Αντιθέτως, τα υπόλοιπα εναιωρήματα χαρακτηρίζονται υδρόφιλα. Ακόμη στους 100 °C δεν παρουσιάστηκε σε κανένα δείγμα απότομη αλλαγή στη γωνία διαβροχής και σε ορισμένες περιπτώσεις ήταν σχεδόν μηδενική.

4.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΛΩΝ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΜΕ ΠΡΟΣΜΙΞΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗΣ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗΣ

Στις επόμενες υποπαραγράφους θα γίνει σύγκριση ως προς τη γωνία διαβροχής των εναιωρημάτων κάποιων οξειδίων με εναιωρήματα αντίστοιχων οξειδίων με πρόσμιξη του επιφανειοδραστικού μορίου.

Ο λόγος που χρησιμοποιούμε επιφανειοδραστικό μόριο είναι γιατί αυτά συνήθως αποτελούνται από μία υδρόφοβη αλυσίδα και έχουν μία υδρόφιλη κεφαλή. Αντιδράνε με τα ελεύθερα υδροξύλια (OH) της επιφάνειας, παράγοντας αιθανόλη και σχηματίζουν έτσι δεσμούς με την επιφάνεια και προσκολλούνται επάνω. Αυτό το επιφανειοδραστικό μόριο ουσιαστικά το εφαρμόζουμε για να αυξήσουμε τη γωνία διαβροχής. Ουσιαστικά προσπαθήσαμε να αναπτύξουμε υδρόφοβες επιφάνειες.

4.4.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟ ΠΡΟΣΜΙΞΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΔΩΜΑΤΙΟΥ

Πίνακας 11 Σύγκριση οξείδιο του τιτανίου με πρόσμιξη επιφανειοδραστικού μορίου

	SG1	SG9
sc1	85.5	72.9
sc2	80.4	73.6
sc5	70.1	68.3
sc6	75.2	66.5

Συμπεράσματα:

- Παρατηρούμε ότι δεν έχουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα, δηλαδή αύξηση της γωνίας διαβροχής σε καμία παράμετρο. Αντιθέτως παρουσιάζεται μείωση της, της τάξης των 10

μοιρών.

4.4.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟ ΠΡΟΣΜΙΞΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΔΩΜΑΤΙΟΥ

Πίνακας 12 Σύγκριση οξείδιο του ζirkονίου με πρόσμιξη επιφανειοδραστικού μορίου

	SG3	SG10
Sc1	99.4	42.6
Sc2	96.3	42.5
Sc5	92.8	54.6
Sc6	97.7	51

Συμπεράσματα:

- Από τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα φαίνεται ξεκάθαρα η απότομη πτώση της γωνίας διαβροχής, περίπου στο μισό, για κάθε παράμετρο. Σε αυτή την περίπτωση έχουμε μετάβαση από υδρόφοβη σε υδρόφιλη κατάσταση.

4.4.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ-ΠΥΡΙΤΙΟΥ-ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟ ΠΡΟΣΜΙΞΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΔΩΜΑΤΙΟΥ

Πίνακας 13 Σύγκριση οξείδιο του τιτανίου-πυριτίου-ζirkονίου με πρόσμιξη επιφανειοδραστικού μορίου

	SG7	SG11
sc1	56	72.2
sc2	57.6	71.3
sc5	59.5	73.8
sc6	62.6	69.8

Συμπεράσματα:

- Σε αυτή τη περίπτωση παρατηρείται αύξηση της γωνίας διαβροχής, της τάξης των 15 μοιρών. Εκτός από την παράμετρο των 60sec, 3000rpm και 14 σταγόνες (sc6) στην οποία έχουμε μικρότερη αύξηση.

4.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΛΩΝ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΤΟΥΣ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΟ ΜΟΡΙΟ

Σε αυτή την παράγραφο θα παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα των υμενίων που αναπτύχθηκαν με την τεχνική της ελεγχόμενης περιστροφής, και θα τα συγκρίνουμε με τα αποτελέσματα που πήραμε σε συνθήκες δωματίου μετά την εμβάπτιση τους σε επιφανειοδραστικό μόριο.

Να σημειωθεί ότι η επιλογή των υμενίων, δεν έγινε τυχαία, αλλά επιλέχθηκαν με βάση τον αρχικό χαρακτηρισμό. Συγκεκριμένα, για τα εναιωρήματα που σε όλες τις συνθήκες παρουσίασαν υδροφιλία χωρίς μεγάλη διαφορά στη γωνία διαβροχής, επιλέχθηκαν λίγα και από διαφορετικές παραμέτρους. Ενώ για αυτά που παρουσίασαν μεγαλύτερο εύρος στη γωνία διαβροχής επιλέχθηκαν περισσότερα.

Τα αποτελέσματα αυτών, φαίνονται συγκεντρωτικά στους επόμενους πίνακες

Πίνακας14 Σύγκριση οξείδιο του τιτανίου με εμβάπτιση σε επιφανειοδραστικό μόριο

ΣΥΝΘΗΚΕΣ	ΜΕ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ	SG1
sc1-RT	48.8	85.2
sc1-300	23.3	15.1
sc2-RT	42.2	80.4
sc2-300	31	27.8
sc5-RT	50.9	70.1
sc5-400	25.9	18.6
sc6-RT	53.5	75.2
sc6-400	32.8	0

Πίνακας 15 Σύγκριση οξείδιο του πυριτίου με εμφάνιση σε επιφανειοδραστικό μόριο

ΣΥΝΘΗΚΕΣ	ΜΕ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ	SG2
sc1-100	41.6	41.9
sc2-100	36.3	39.9
sc5-100	36.1	45.4
sc6-100	33.9	41

Πίνακας 16 Σύγκριση οξείδιο του ζirkονίου με εμφάνιση σε επιφανειοδραστικό μόριο

ΣΥΝΘΗΚΕΣ	ΜΕ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ	SG3
sc1-100	60	97.1
sc1-400	49.7	0
sc2-100	63.5	91.3
sc2-400	20.7	14.3
sc5-100	54.4	95.2
sc5-400	36.8	0
sc6-100	57	99.7
sc6-400	39.7	0

Πίνακας 17 Σύγκριση οξείδιο του τιτανίου-πυριτίου με εμφάνιση σε επιφανειοδραστικό μόριο

ΣΥΝΘΗΚΕΣ	ΜΕ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ	SG4
sc1-200	21	48.8
sc2-RT	51.1	62.8
sc2-400	63.5	0
sc5-200	33.7	49.2
sc6-RT	38.9	69.3
sc6-400	63.1	0

Συμπεράσματα:

- Από τους πίνακες που παραθέσαμε παραπάνω συμπεραίνουμε ότι έχουμε αύξηση της γωνίας διαβροχής για τα υμένα που υπέστησαν θερμική κατεργασία στους 400 °C. Αφού από πλήρη διαβροχή περνάμε σε υδροφιλία. Ενώ παρατηρούμε μείωση της, για αυτά που αναπτύχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και υπέστησαν θερμική κατεργασία στους 100 °C. Στις υπόλοιπες παραμέτρους δεν παρατηρούμε καμία αλλαγή στη συμπεριφορά τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας όλα τα συμπεράσματα που αναφέραμε προηγουμένως, μπορούμε να ισχυριστούμε τα ακόλουθα.

- Αρχικά δεν έχουμε ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις μεταξύ των δύο τεχνικών που χρησιμοποιήσαμε (εμβάπτισης-απόσυρσης και ελεγχόμενης περιστροφής).
- μπορούμε να χαρακτηρίσουμε τα υμένα που αναπτύχθηκαν με το οξειδίο του τιτανίου και το ζirkόνιο, κυρίως σε θερμοκρασία δωματίου και στους 100 °C, ως υδρόφοβα. Αυτά που αναπτύχθηκαν με το οξειδίο του πυριτίου καθώς και τα μίγματα των οξειδίων, χαρακτηρίζονται ως υδρόφιλα. Γενικότερα όσο πηγαίναμε σε μεγαλύτερη θερμοκρασία παρατηρούσαμε μείωση της γωνίας διαβροχής μέχρι τους 400 °C που είχαμε σχεδόν σε κάθε περίπτωση το φαινόμενο της πλήρης διαβροχής, δηλαδή μηδενική γωνία. Αυτό ίσως να συνέβη, διότι καθώς θερμαίνονταν τα δείγματα, ελαττωνόταν το πάχος του υμενίου. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να είναι ανομοιόμορφη η επιφάνεια, γεγονός που δικαιολογεί το «άπλωμα» της σταγόνας. Τέλος, με την προσθήκη του επιφανειοδραστικού μορίου, δεν καταφέραμε να αυξήσουμε σημαντικά τη γωνία διαβροχής. Κάτι τέτοιο παρατηρήθηκε μόνο στην περίπτωση της πλήρης διαβροχής, που καταφέραμε να περάσουμε σε υδροφιλία. Ίσως μπορέσουμε να έχουμε τα αναμενόμενα αποτελέσματα, σύμφωνα πάντα με τις βιβλιογραφικές αναφορές, εάν αλλάξουμε τις συνθήκες και τις παραμέτρους.

Βιβλιογραφία

Barbara Malic, Solution processing of functional oxide materials for thin films and printed structures, Jozef Stefan Institute , LjUbljana, Slovenia

Janos H. Fendler, received February 8, 2001, Chemical Self-assembly for Electronic Applications, Department of Chemistry & CAMP, Clarkson University, Potsdam, New York

E. Stratakis, A. Ranella and C. Fotakis , Biomicrofluidics 5 (2011) Biomimetic micro/nanostructured functional surfaces for microfluidic and tissue engineering applications , IESL FORTH, Greece

Δημήτριος Π. Παπαγεωργίου, Φυσικός Ε.Κ.Π.Α (2010) ,Διεπιφανειακά φαινόμενα αλληλεπίδρασης ηλεκτρονικών πεδίων και υγρών σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες, Εθνικό Μετσόβιο πολυτεχνείο, σχολή Χημικών Μηχανικών

Maddalena Binda, November 15-18 (2011), deposition and patterning techniques for Organic Semiconductors, Milano

Vassilia Zorba, December 2007, Study of electron and ion emission mechanisms from micro/nano- structured Si surfaces using ultrashort laser pulses, PhD thesis, Physics Department University of Crete.

Katherine Marie Smyth, June 2010, Wetting Hysteresis and Droplet Roll Off Behavior on Superydrophobic Surfaces, Massachusetts Institute of Technology , Department of Mechanical Engineering

Barberoglou Marios, January 2012, Femtosecond laser micro/nano structuring of solid surfaces : Fundamentals and applications, PhD thesis, Physics Departement, University of Crete.

Lai SCS , August 2003, Mimicking nature : Physical basis and artificial synthesis of the Lotus-effect, Universiteit Leiden

Αθανάσιος ι. Κοντος, Χημικός, 2009, Ανάπτυξη Φωτοκαταλυτικών και Υπερυδρόφοβων υλικών με βάση το Διοξείδιο του Τιτανίου, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα

Παράρτημα

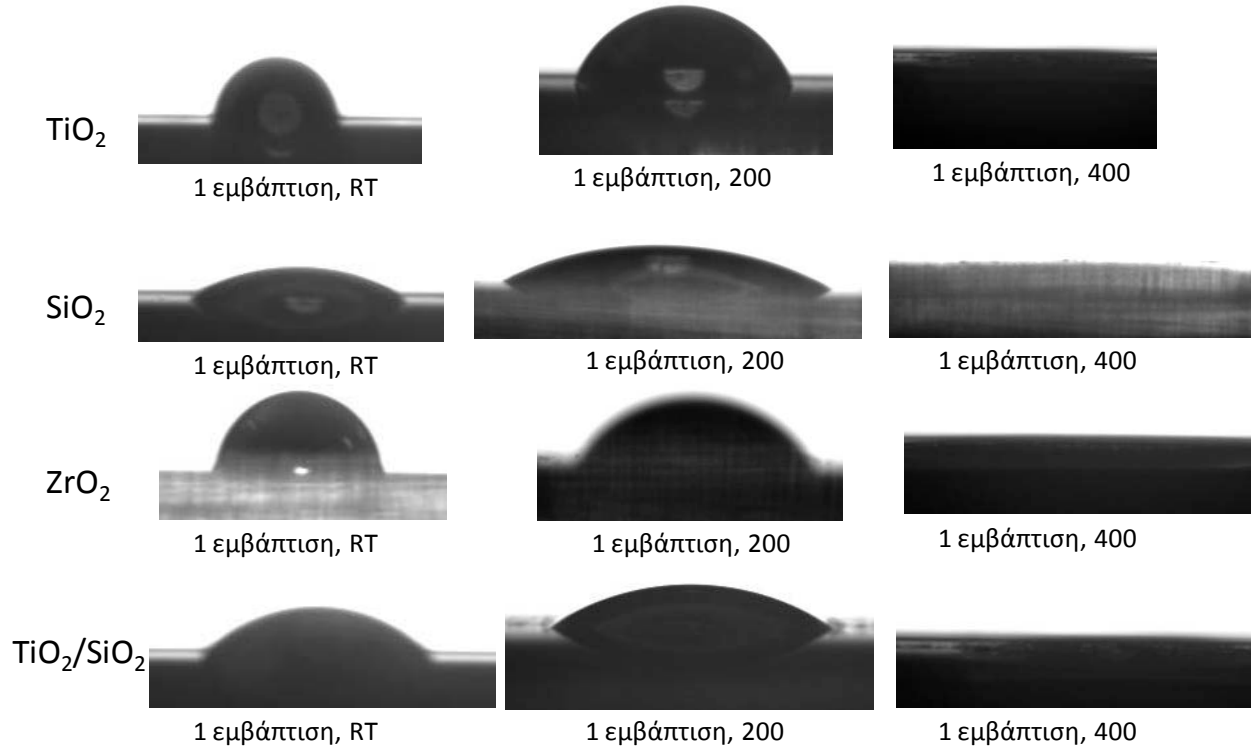
- Πίνακας ονοματολογίας εναιωρημάτων

SG1	Οξείδιο Τιτανίου
SG2	Οξείδιο Πυριτίου
SG3	Οξείδιο Ζιρκονίου
SG4	Οξείδιο Τιτανίου - Πυριτίου
SG7	Οξείδιο Τιτανίου – Πυριτίου - Ζιρκονίου
SG9	Οξείδιο Τιτανίου με Επιφανειοδραστικό Μόριο(10%)
SG10	Οξείδιο Ζιρκονίου με Επιφανειοδραστικό Μόριο(10%)
SG11	Οξείδιο Τιτανίου – Πυριτίου – Ζιρκονίου με Επιφανειοδραστικό Μόριο(10%)

- Πίνακας παραμέτρων τεχνικής ελεγχόμενης περιστροφής

sc1	30 sec, 3000 rpm, 7 σταγόνες
sc2	30 sec, 3000 rpm, 14 σταγόνες
sc3	30 sec, 5000 rpm, 7 σταγόνες
sc4	30 sec, 5000 rpm, 14 σταγόνες
sc5	60 sec,3000 rpm,7 σταγόνες
sc6	60 sec,3000 rpm, 14 σταγόνες
sc7	60 sec, 5000 rpm, 7 σταγόνες
sc8	60 sec, 5000 rpm,14 σταγόνες

ενδεικτικές εικόνες για dip- coating



ενδεικτικές εικόνες για spin- coating

