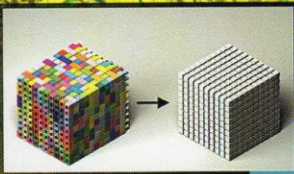
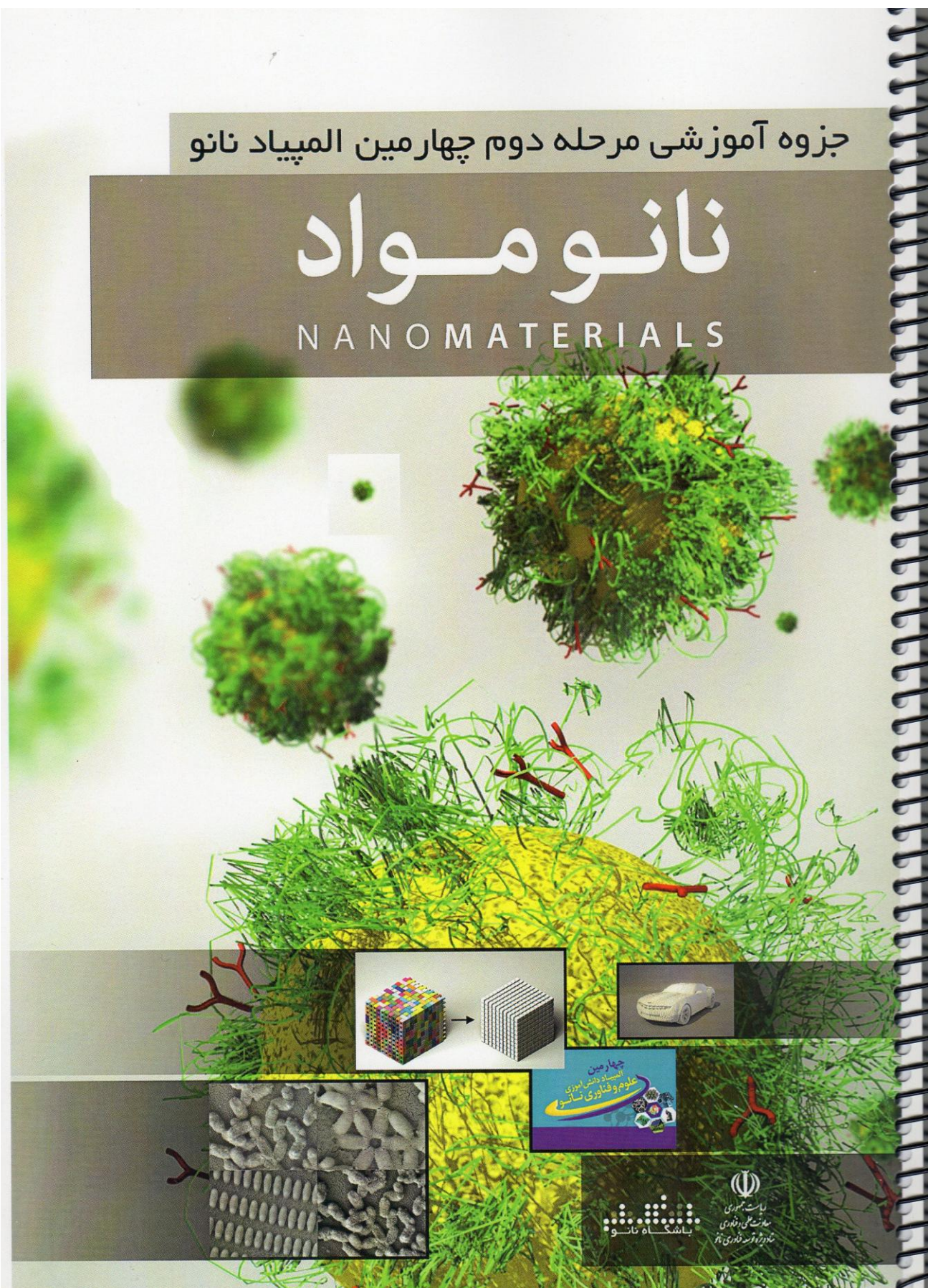


جزوه آموزشی مرحله دوم چهارمین المپیاد نانو

نانومواد

NANOMATERIALS



چهارمین
المپیاد علمی و فناوری
علوم و فناوری نانو



پایتخت علمی
موسسه عالی فناوری
مؤسسه نانو فناوری نانو



فصل اول

مقدمات و مفاهیم اولیه فناوری نانو

پیشوند نانو از واژه یونانی نانوس^۱ به معنای قدکوتاه^۲ استخراج شده است. نانو هم اکنون واژه‌ای معروف و شناخته شده برای بیشتر علوم مدرن است و بسیاری از نانوواژه‌ها (واژه‌های مربوط به نانو) اخیراً در فرهنگ لغات وارد شده‌اند. واژه‌هایی مانند نانومتر، نانومقیاس، نانوفناوری، نانو ساختار، نانولوله، نانوسیم و نانوبات از این قبیل هستند. مقالات بسیاری از زمینه‌هایی که هم‌اکنون تحقیقات روی آنها انجام می‌شود، در نشریات مربوط به این حوزه چاپ می‌شوند. این زمینه‌ها شامل نانوالکترونیک، نانوکریستال، نانوآرایه، نانوانتن (شاخک)، نانوکاوک (حفره)، نانوفیبر، نانومگنت، نانومنفذ، نانولیتوگرافی، نانوالگوسازی، نانوکپسول‌سازی، نانولوله‌های کربنی، گرافن و غیره هستند. نانو یک پیشوند اندازه است و به اندازه‌های خیلی کوچک اشاره دارد. نانو به معنی یک بیلیونیم یا 10^{-9} است. به طور عمده، نانو به عنوان صفت مورد استفاده قرار می‌گیرد تا پدیده‌ها، سیستم‌ها و اشیاء را با ویژگی‌هایی که در ساختار نانومتری حاصل می‌شود، توصیف کند.

مفهوم فناوری نانو اولین بار با سخنرانی آقای فاینمن^۳ در جلسه دسامبر ۱۹۵۹ انجمن فیزیک آمریکا آغاز شد که در آنجا فاینمن گفت: «چه اتفاقی رخ خواهد داد اگر ما بتوانیم اتم‌ها را دانه به دانه به صورتی که خودمان می‌خواهیم مرتب کنیم؟»

فناوری نانو درباره ساختارهای کوچک یا موادی با اندازه کوچک بحث می‌کند و گستره معمولی کمتر از نانومتر تا چندصد نانومتر را در بر می‌گیرد. یک نانومتر، یک بیلیونیم متر یا 10^{-9} متر است. یک نانومتر، تقریباً معادل طول ده اتم هیدروژن یا پنج اتم سیلیکون ردیف شده در یک خط است. قطر تار موی سر انسان در حدود ۱۰۰۰۰۰ نانومتر است (شکل ۱-۱). اهمیت مقیاس نانو در تغییر خواص و ویژگی‌های مواد در این ابعاد است. خواصی که مواد در ابعاد معمولی دارند و مشخصه یک ماده هستند مانند استحکام، انعطاف‌پذیری، رسانایی الکتریکی، خواص مغناطیسی، رنگ، واکنش‌پذیری و غیره، در ابعاد نانو تغییر می‌کند و ویژگی‌های جدیدی به وجود می‌آید. در نتیجه در مقیاس نانو ما با مواد جدیدی سروکار داریم که خواص قبلی خود را ندارند و دارای خواص جدیدی هستند که باید این خواص مشخص شوند. ابعاد کوچک، اجازه کارآمدی بیشتر در یک فضای معین را می‌دهد. مواد در مقیاس میکرومتر، معمولاً خواص فیزیکی مشابه با حالت ماکروسکوپی را نشان می‌دهند. به هر حال، مواد در مقیاس نانو می‌توانند خواص متفاوتی را در مقایسه با ابعاد ماکروسکوپی و معمولی نشان دهند.

¹ Nanos

² Dwarf

³ R. Feynman



شکل ۱-۱- نمایش شماتیک اندازه یک تار موی انسان

تعریف‌های مختلف فناوری نانو این واقعیت را نشان می‌دهند که فناوری نانو دامنه وسیعی از حوزه‌های تحقیق را در بر می‌گیرد و در حقیقت یک علم بین رشته‌ای است. به طور کلی، فناوری نانو می‌تواند به عنوان فناوری طراحی، تولید و کاربردهای نانو ساختارها شناخته شود. فناوری نانو همچنین شامل فهم بنیادی پدیده‌ها و خواص فیزیکی نانو ساختارها است.

۲-۱- دلیل تغییر خواص و ویژگی‌ها در ابعاد نانو

دو عامل اصلی باعث شده است که نانومواد رفتاری متفاوت از ماکرومواد و میکرومواد از خود بروز دهند: اثرات سطح و اثرات کوانتومی (بروز رفتار ناپیوستگی به دلیل اثرات محدودیت کوانتومی در مواد با الکترون‌های غیر مستقر). این دو عامل واکنش‌پذیری شیمیایی مواد و همچنین خواص مکانیکی، نوری، الکتریکی و مغناطیسی آنها را تحت شعاع خود قرار می‌دهند.

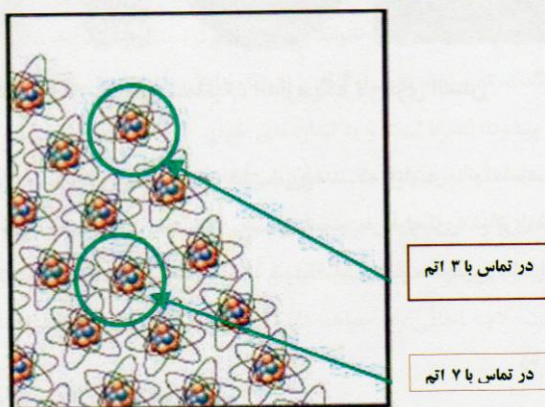
۱-۲-۱- اثرات سطحی

یک کره را در نظر بگیرید. نسبت مساحت به حجم کره عبارتست از:

$$A/V = 4\pi r^2 / (4/3) \pi r^3 = 3/r$$

همانطور که از رابطه بالا مشخص است، با ریز شدن ابعاد یک کره (کم شدن شعاع آن)، نسبت مساحت به حجم آن افزایش می‌یابد. هر چه ریز شدن بیشتر باشد، این نسبت افزایش بیشتری می‌یابد. با افزایش سطح، تعداد اتم‌هایی که روی سطح قرار می‌گیرند بیشتر می‌شود. در علم فیزیک و شیمی بین اتم‌هایی که روی سطح

هستند و اتم‌هایی که در داخل ماده هستند تفاوت وجود دارد. اتم‌هایی که در داخل ماده هستند به دلیل عدد همسایگی بیشتر (تعداد اتم‌های اطراف آنها بیشتر است)، ظرفیتشان کامل می‌باشد و تمایلی به انجام واکنش ندارند. اما اتم‌هایی که روی سطح هستند به دلیل اینکه با تعداد اتم‌های کمتری در ارتباط هستند، ممکن است تعدادی پیوند ناقص یا کامل نشده داشته باشند، بنابراین واکنش‌پذیری آنها نسبت به اتم‌های داخل ماده بیشتر است که در شکل ۱-۲ هم نشان داده شده است.



شکل ۱-۲- تفاوت اتم‌های روی سطح و داخل ماده

بنابراین با ریز شدن ابعاد ماده و رسیدن به ابعاد نانو، سطح ماده بسیار زیاد افزایش می‌یابد و اتم‌های روی سطح آن هم بسیار زیاد می‌شود. در نتیجه ماده به شدت ناپایدار می‌شود. همانطور که می‌دانید در طبیعت تمام موجودات به سمتی می‌روند که پایدار باشند و سطح انرژی کمتری داشته باشند، ماده‌ای که به ابعاد نانو رسیده، به دلیل ناپایداری بسیار زیاد با روش‌های مختلف به سمت پایداری می‌رود. یکی از این روش‌ها تغییر آرایش اتم‌ها است که باعث می‌شود خواص ماده تغییر پیدا کند.

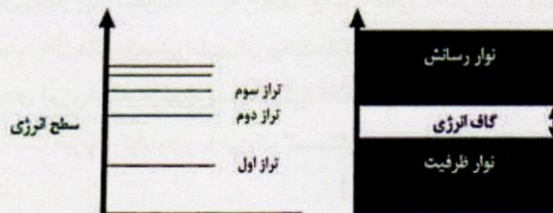
* (دلیل بعضی از تغییرات خواص در ابعاد نانو را می‌توان با افزایش سطح نسبت به حجم، توجیه کرد. نتیجه‌ی انرژی پیوندی کمتر به ازای هر اتم، کاهش نقطه ذوب با شعاع ذره خواهد بود. به طوری که دمای نقطه ذوب نانوذرات ۳ نانومتری طلا بیش از ۳۰۰ درجه پایین‌تر از دمای نقطه ذوب طلای درشت مقیاس است.)

۱-۲-۲- اثرات کوانتومی^۱

کوانتوم در لغت به معنی گسسته است. در فیزیک، کمیت‌ها به دو دسته پیوسته و گسسته (کوانتومی) تقسیم می‌شوند. کمیت‌های پیوسته هر مقدار عددی را می‌توانند داشته باشند، مانند سرعت، انرژی جنبشی، نیرو، اصطکاک و غیره. اما کمیت‌های گسسته تنها مقادیر خاصی را می‌توانند داشته باشند، مانند بار الکتریکی که مضرب صحیحی از بار الکتریکی یک الکترون است.

$$q = \pm ne$$

هر ماده‌ای که اطراف ما وجود دارد یک ساختار انرژی دارد که مشخصه آن ماده است. ساختار انرژی مواد مختلف با یکدیگر متفاوت است. همان‌طور که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است، ساختار انرژی اتم‌ها متشکل از ترازهای انرژی است، اما ساختار انرژی مواد ماکروسکوپی و معمولی به صورت نوار انرژی است. در اتم‌ها فاصله بین ترازها با یکدیگر متفاوت است و در مواد معمولی و درشت مقیاس، پهنای باندهای انرژی و پهنای منطقه ممنوعه (گاف انرژی) با یکدیگر متفاوت است.



شکل ۱-۳- ساختار انرژی اتم‌ها (سمت چپ) و مواد معمولی (سمت راست)

بسیاری از خواص مواد تابع ساختار انرژی آن است و با تغییر ساختار انرژی، خواص نیز تغییر می‌کند. برای مثال برای ساخت دیودها معمولاً در مواد نیمه رسانای معمولی، اتم‌های ناخالصی وارد می‌کنند. ورود اتم‌های ناخالصی به ساختار باعث تغییر ساختار انرژی و کم شدن گاف انرژی می‌شود که تغییرات خواص الکتریکی را به همراه دارد.

همان‌طور که می‌دانید مواد از اتم‌ها تشکیل شده‌اند، هنگامی که اتم‌ها تک تک کنار یکدیگر قرار می‌گیرند تا یک ماده (یا ذره) شکل بگیرد، ترازهای انرژی اتم‌های مختلف نیز در کنار یکدیگر قرار می‌گیرد. وقتی تعداد اتم

^۱ Quantum

ها زیاد می‌شود، تعداد ترازهای انرژی نیز زیاد می‌شود، همانطور که در شکل نیز مشخص است، ترازهای انرژی مناطقی را تشکیل می‌دهند که به آنها نوار انرژی گفته می‌شود. در واقع نوار انرژی متشکل از تعداد بسیار زیادی از ترازهای انرژی است که به صورت پیوسته در آمده است. مناطقی نیز وجود دارد که در آنها هیچ تراز انرژی وجود ندارد و به آنها منطقه ممنوعه یا گاف انرژی گفته می‌شود. در فیزیکی که در ابعاد معمولی وجود دارد و به عنوان فیزیک کلاسیک معروف است (همین فیزیکی که در دبیرستان می‌خوانیم)، انرژی و بیشتر کمیت‌ها مقادیری پیوسته دارند و هر مقداری می‌توانند داشته باشند، برای مثال انرژی جنبشی یک انسان در حال حرکت می‌تواند ۱، ۱/۵، ۲/۷ ژول و یا هر مقدار دیگری باشد.

حال فرض کنید، می‌خواهیم یک ماده معمولی با ابعاد مشخص را ریز کنیم و به ابعاد نانو برسانیم. هنگامی که یک ماده ریز می‌شود، در واقع اتم‌های آن کاهش می‌یابد. اتم که از ماده جدا می‌شود، تراز انرژی مربوط به آن نیز از ساختار نواری جدا می‌شود. پایین‌تر از یک ابعاد مشخص (معمولاً ۱۰۰ نانومتر) تعداد اتم‌ها و ترازهای انرژی به قدری کم می‌شود که دوباره نوارهای انرژی تبدیل به تراز انرژی می‌شود. پس با ریز شدن و رسیدن به ابعاد نانو علاوه بر افزایش بسیار زیاد سطح نسبت به حجم، دومین اتفاقی که می‌افتد، گسستگی نوارهای انرژی و تبدیل به تراز انرژی است. حال دیگر کمیتی مانند انرژی یک الکترون هر مقداری نمی‌تواند داشته باشد و باید انرژی آن به اندازه ترازهای انرژی باشد. از این رو به فیزیکی که در این ابعاد (ابعاد نانو) و ابعاد زیر آن یعنی ابعاد مولکولی و اتمی صادق است فیزیک کوانتوم و یا فیزیک گسستگی می‌گویند. در شکل ۱-۴ نحوه تبدیل نوار به تراز نشان داده شده است.



شکل ۱-۴- الف) ساختار انرژی ماده معمولی به شکل نوار انرژی، ب) ساختار انرژی نانو ذرات بزرگ و ج) ساختار انرژی نانو ذرات کوچک

بعضی از تغییر خواص در ابعاد نانو با گسسته شدن ترازهای انرژی توجیه می‌شود. برای مثال افزایش قدرت جذب امواج الکترومغناطیس و یا تغییر رنگ از این موارد هستند.

ها زیاد می‌شود، تعداد ترازهای انرژی نیز زیاد می‌شود، همانطور که در شکل نیز مشخص است، ترازهای انرژی مناطقی را تشکیل می‌دهند که به آنها نوار انرژی گفته می‌شود. در واقع نوار انرژی متشکل از تعداد بسیار زیادی از ترازهای انرژی است که به صورت پیوسته در آمده است. مناطقی نیز وجود دارد که در آنها هیچ تراز انرژی وجود ندارد و به آنها منطقه ممنوعه یا گاف انرژی گفته می‌شود. در فیزیکی که در ابعاد معمولی وجود دارد و به عنوان فیزیک کلاسیک معروف است (همین فیزیکی که در دبیرستان می‌خوانیم)، انرژی و بیشتر کمیت‌ها مقادیری پیوسته دارند و هر مقداری می‌توانند داشته باشند، برای مثال انرژی جنبشی یک انسان در حال حرکت می‌تواند ۱، ۱/۵، ۲/۷ ژول و یا هر مقدار دیگری باشد.

حال فرض کنید، می‌خواهیم یک ماده معمولی با ابعاد مشخص را ریز کنیم و به ابعاد نانو برسانیم. هنگامی که یک ماده ریز می‌شود، در واقع اتم‌های آن کاهش می‌یابد. اتم که از ماده جدا می‌شود، تراز انرژی مربوط به آن نیز از ساختار نواری جدا می‌شود. پایین‌تر از یک ابعاد مشخص (معمولاً ۱۰۰ نانومتر) تعداد اتم‌ها و ترازهای انرژی به قدری کم می‌شود که دوباره نوارهای انرژی تبدیل به تراز انرژی می‌شود. پس با ریز شدن و رسیدن به ابعاد نانو علاوه بر افزایش بسیار زیاد سطح نسبت به حجم، دومین اتفاقی که می‌افتد، گسستگی نوارهای انرژی و تبدیل به تراز انرژی است. حال دیگر کمیتی مانند انرژی یک الکترون هر مقداری نمی‌تواند داشته باشد و باید انرژی آن به اندازه ترازهای انرژی باشد. از این رو به فیزیکی که در این ابعاد (ابعاد نانو) و ابعاد زیر آن یعنی ابعاد مولکولی و اتمی صادق است فیزیک کوانتوم و یا فیزیک گسستگی می‌گویند. در شکل ۱-۴ نحوه تبدیل نوار به تراز نشان داده شده است.



شکل ۱-۴- الف) ساختار انرژی ماده معمولی به شکل نوار انرژی، ب) ساختار انرژی نانو ذرات بزرگ و ج) ساختار انرژی نانو ذرات کوچک

بعضی از تغییر خواص در ابعاد نانو با گسسته شدن ترازهای انرژی توجیه می‌شود. برای مثال افزایش قدرت جذب امواج الکترومغناطیس و یا تغییر رنگ از این موارد هستند.

۱-۳- طبقه‌بندی نانوساختارها بر اساس تعداد ابعاد آزاد

همانطور که می‌دانید هر ماده‌ای از سه بعد تشکیل شده است. اگر حداقل یکی از این ابعاد در مقیاس نانو باشد (بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) به ماده تشکیل شده، یک ماده نانوساختار گفته می‌شود. به بعدی که در مقیاس نانو نباشد اصطلاحاً بعد آزاد می‌گویند، زیرا هر مقداری می‌تواند داشته باشد. در شکل ۱-۵، انواع نانو-ساختارها نشان داده شده است. نانوساختارها بر اساس تعداد ابعاد آزاد به سه دسته تقسیم می‌شوند:

nanoscale is it!???

نانومواد صفربعدی (0D): موادی که در هر سه بعد دارای اندازه‌ی نانومتری می‌باشند و هیچ بعد آزادی ندارند. به این دسته نانوذرات گفته می‌شود.

نانومواد تک‌بعدی (1D): نانو مواد تک بعدی دارای دو بعد در مقیاس نانو و یک بعد آزاد می‌باشند. نانوسیم-ها، نانومیله‌ها، نانولوله‌ها، نانوالیاف همگی جز مواد نانوساختار تک‌بعدی هستند.

نانومواد دوبعدی (2D): این مواد دو بعد آزاد و یک بعد در مقیاس نانو دارند. مواد با یک بعد در مقیاس نانو عمدتاً شامل فیلم‌های نازک یا پوشش‌های سطحی می‌باشند.

نانومواد سه‌بعدی (3D): یعنی هر سه بعد آنها در مقیاس آزاد است. همانطور که در تعریف مواد نانوساختار گفته شد، این تعریف با تعریف مواد نانوساختار در تناقض است، زیرا هیچ یک از سه بعد آن در مقیاس نانو نیست. این دسته شامل نانوکامپوزیت‌ها و مواد بالک نانوساختار می‌باشد.

۱-۴- روش‌های ساخت نانوساختارها

نانوساختارها را می‌توان با روش‌های مختلفی تولید نمود که می‌توان همه این روش‌ها را در دو رویکرد بالا به پایین و پایین به بالا جای داد. منظور از بالا و پایین در اینجا، مقیاس می‌باشد، بالا به معنی مقیاس‌های بزرگتر از نانو است، بنابراین رویکردهای بالا به پایین شامل روش‌هایی است که در آن‌ها، نانوساختارها مستقیماً از مواد درشت مقیاس و ماکروسکوپی به وسیله تغییر شکل‌های مکانیکی تهیه می‌شوند. اکثر روش‌های بالا به پایین شامل روش‌های فیزیکی از قبیل آسیاب، سایش، لیتوگرافی و ... می‌باشند. روش‌های پایین به بالا به معنی شروع کردن از مقیاس‌های زیر نانو و رسیدن به ابعاد نانو می‌باشد که شامل استفاده از ذرات و اجزاء مولکولی به عنوان مواد آغازگر می‌باشد که طی واکنش‌های شیمیایی و فرآیندهای هسته‌زایی و رشد به هم متصل شده و به تشکیل ذراتی در ابعاد نانو می‌انجامند.

فصل دوم

پوشش‌های آبگریز

فصل دوم

پوشش‌های آبگریز

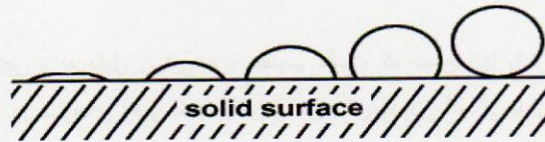
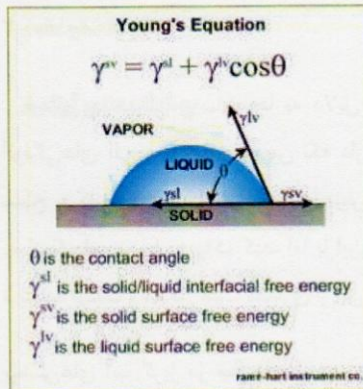
اجزای ساختمان و سازنده‌ها به دلایل خاص و به دلیل زیبایی‌شان، مطلوب ماست که سطح آنها را از آلودگی‌های آلی و غیر آلی مصون نگه داریم. در سال‌های اخیر تکنیک‌های زیادی برای زدودن آلودگی‌ها از سطح به کار گرفته شده است. مدت‌ها پیش انسان بدین یافته رسید که بسیاری از آلودگی‌های سطح را می‌توان به کمک آب و صابون پاک کند. اما با این حال این فرآیند یک فرآیند وقت گیر بوده و در همه شرایط قابل استفاده نیست و ممکن است مقداری از این آلودگی‌ها حتی بعد از شستشو روی زیر لایه‌های شفاف باقی بماند.

پوشش‌های آب گریز در سال‌های اخیر پیشرفت‌های زیادی داشته به طوری که کم‌کم به صورت یک فرآیند تولیدی بزرگ و جهانی درآمده است و به علت محدوده کاربردی وسیع آن مثلاً در شیشه پنجره‌ها و کاربرد آن در جلوگیری از چسبیدن چرک‌ها در پارچه‌ها، حتی در نیروی کاری نیز صرفه‌جویی شده است.

راه کلی برای مقابله با آلودگی اینست که بطور کلی از فعل و انفعال لک و آلودگی با سطح جلوگیری شود و یا این فعل و انفعالات به حداقل برسد. پیش از صحبت درباره مکانیزم پوشش‌ها در برابر آلودگی و تقسیم‌بندی-های آن، مقدماتی درباره زاویه تماس و طبقه‌بندی سطوح بر اساس آن ارائه می‌شود.

۲-۱- زاویه تماس و طبقه‌بندی سطوح بر اساس آن

زمانی که قطره‌ای از یک مایع بر روی سطحی اعمال می‌شود، سه فاز در تماس با هم، جامد، مایع و گاز با زاویه به خصوصی از هم قرار می‌گیرند. در قرن ۱۹ توماس یانگ زاویه تماس استاتیکی قطره روی سطح صاف را محاسبه کرد. او اثرات متقابل بین زوایای تماس انرژی‌های آزاد سطوح مرزی جامد-مایع، جامد-گاز و مایع-گاز را حالت‌بندی کرد. وقتی قطره‌ای از یک مایع بر روی یک سطح جامد قرار داده شود و کشش سطحی مایع بزرگتر از کشش سطحی جامد باشد، یک زاویه تماس معین بین فازهای مایع و جامد تشکیل می‌گردد. وقتی همان مایع روی سطوحی با کشش سطحی افزایش یافته قرار داده شود، همان‌طور که در شکل ۲-۱ نشان داده شده است، با افزایش کشش سطحی جامد، زاویه تماس θ کاهش می‌یابد، سرانجام اگر کشش سطحی مایع کمتر از کشش سطحی جامد باشد، تر شدن کامل اتفاق می‌افتد.



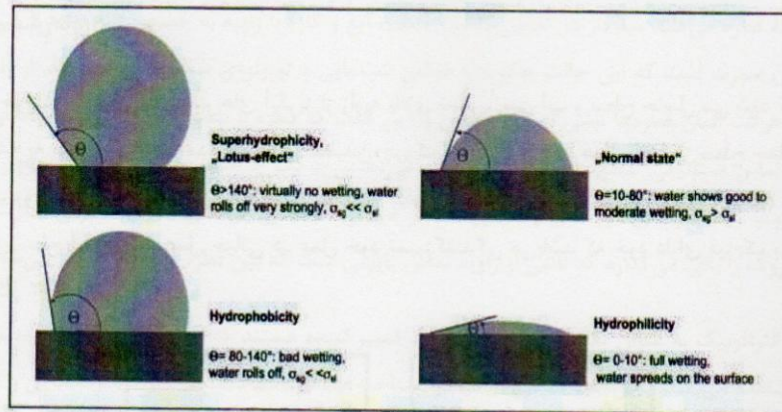
$\gamma_s - \gamma_{sl} > 0$	$\gamma_s - \gamma_{sl} = 0$	$\gamma_s - \gamma_{sl} < 0$
------------------------------	------------------------------	------------------------------

شکل ۲-۱- چگونگی محاسبه اندازه زاویه تماس با استفاده از انرژی سطحی

اگر زاویه تماس استاتیکی کمتر از ۱۰ درجه باشد، سطح آب دوست^۱ نامیده می شود و اگر زاویه تماس استاتیکی بیشتر از ۸۰ درجه باشد، سطح آب گریز^۲ نامیده خواهد شد. با ساخت فیلم های شیمیایی آب گریز مثل پلیمرهای فلئورینی، زاویه تماس استاتیکی بیشتر از ۱۳۰ درجه قابل دستیابی است. سطح فوق آب گریز، به سطحی گفته می شود که اگر یک قطره آب، روی آن قرار گیرد زاویه تماسی بزرگ تر از ۱۴۰ درجه با سطح بسازد. انواع سطوح بر اساس زاویه تماس به صورت شماتیک در شکل ۲-۲ نشان داده شده است.

¹ Hydrophilic

² Hydrophobic



شکل ۲-۲- تقسیم بندی سطوح بر اساس زاویه تماس

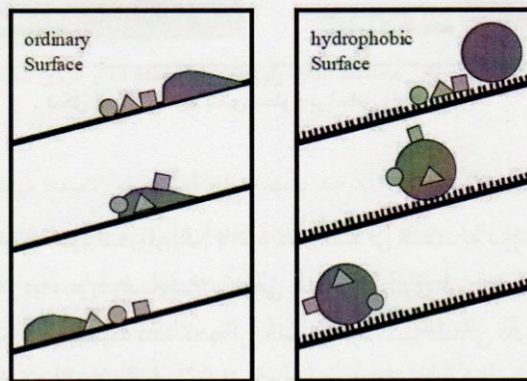
سطوحی که دارای خاصیت سوپرهیدروفوبیک^۱ و خود تمییزکنندگی هستند به صورت عموم در طبیعت مثل گیاه نیلوفر و بال پروانه‌ها دیده می‌شوند. چنین سطوحی حاوی یک سری فرورفتگی در مقیاس میکروسکوپی هستند که با نانوذرات موم مانند پوشیده شده که به آن خاصیت خود تمییزکنندگی داده و باعث می‌شود که آب به صورت قطره کروی درآمده و آلودگی‌ها را به همراه خود بزداید.

عملکرد پوشش‌های آبگریز از زاویه تماس آبی آنها ناشی می‌شود، به طوری که آب روی آنها به صورت قطرات کروی شکل درآمده که این قطره‌ها چرک‌ها و آلودگی‌ها را در حالی که با خود به صورت کروی در آورده می‌زداید. حرکت چرخشی قطره‌ها یک فرآیند اساسی در خود تمییزکنندگی و یک نشانه فیزیکی پیچیده می‌باشد.

^۱Superhydrophobic

۲-۲- پوشش‌های آبگریز

عمل خود تمییزکنندگی پوشش‌های آبگریز از زاویه بالای تماس^۱ بین آب و سطح حاصل می‌شود که در آن آب همیشه به صورت کره در آمده که حین غلطیدن چروک و گرد و غبار را همراه خود از سطح جدا می‌کند. آب کثیف روی سطح آبگریز پایین رفته و قبل از بخار شدن آب از روی سطح زدوده می‌شود. حرکت چرخشی قطره روی سطح آبگریز یک عمل حیاتی در عمل خود تمییزکنندگی می‌باشد که خود دارای فیزیک پیچیده‌ای است (شکل ۲-۳).



شکل ۲-۳- مقایسه حرکت قطره آب روی سطح معمولی (Ordinary) و سطح آبگریز (hydrophobic)

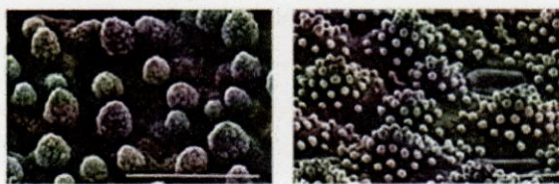
مکانیزم بدین گونه است که یک فصل مشترک بین قطره و سطح و هوا به وجود می‌آید که زاویه تماس بین قطره و سطح بیشتر از ۱۴۰ درجه می‌شود. در صورتی که این شرط حاصل شود به آنها سوپرهیدروفوبیک یا الترافوبیک^۲ می‌گویند، که در این حالت بهترین نتیجه خود تمییزکنندگی را از خود نشان می‌دهند.

²Contact angle

²Ultrapophobic

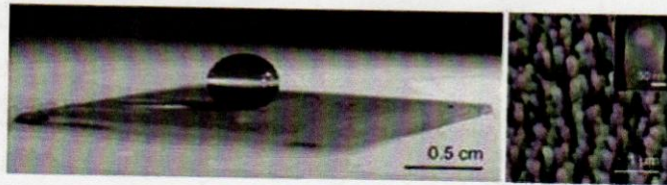
زمانی که قطره می‌غلند سه فاز در تماس با هم (جامد، مایع و گاز) با زاویه به خصوصی از هم قرار می‌گیرند. تئوری بدین صورت است که این حالت چگونه با خواص شیمیایی و توپولوژی سطح تغییر می‌کند. از آنجاییکه غلتیدن و حرکت آسان قطره‌ها ناشی از زاویه تماس بالایی است که قطره با سطح ایجاد می‌کند، محققان اغلب تنها زاویه تماس استاتیکی سطح را مورد بررسی قرار می‌دهند. حرکت چرخشی با بازده بالایی سطح را تمییز کرده و چروک زیادی را طی این عمل پاک می‌کند. در صورتی که عمل چرخشی قطره به خوبی صورت نگیرد مقداری چروک را باقی می‌گذارد که ناشی از زاویه تماس پایینی است که بین قطره و سطح حاصل می‌شود.

سطوح الترافوبیک به عنوان یکی از پوشش‌های خود تمییزکننده هستند که در طبیعت نمونه‌های بسیاری از آن قابل مشاهده می‌باشد. بیش از ۲۰۰ نوع از گیاهان شناخته شده‌اند که خاصیت خود تمییزکنندگی با استفاده از غلطیدن قطره بر روی سطوح‌شان را دارند. شاید مشهورترین آنها گیاه نیلوفر باشد. یک روش بدست آوردن زاویه تماس θ_s بالا می‌تواند با مطالعات میکروسکوپی برگ‌های گیاهان هیدروفوبیک بدست آید. شکل ۲-۴ یک تصویر میکروسکپ الکترونی از دو گیاه هیدروفوبیک مختلف می‌باشد. تأثیر بافت سطح روی زاویه تماس قطره به صورت ریاضی توسط Cassie و Baxter در اواسط قرن دهم تشریح شد. آنها متوجه شدند که قطرات ماکرو اندازه روی بافت میکرونی سطوح هیدروفیلیک آن را برای شکل دادن سطح مناسب می‌سازند. فرورفتگی و پخش شدن برای قطرات مشابه روی سطوح صاف مقایسه شده است. بنابراین خشن سازی سطوح هیدروفیلیک زاویه تماس قطره را کاهش خواهد داد. روی سطوح هیدروفوبیک خشن برعکس این حالت اتفاق می‌افتد: برای مثال اثر انرژی برای سطوح مورد نظر بسیار بالاست، به این علت قطره عقب نشینی می‌کند و به صورت قطره در می‌آید و یک زاویه تماس بالا نسبت به سطح صاف ایجاد می‌کند. هر دو خواص شیمیایی و ساختاری سطح، میزان زاویه تماس را تعیین می‌کنند، که هر دوی آن‌ها باید حین طراحی سطح هیدروفوبیک مصنوعی کنترل شوند.



شکل ۲-۴ - میکروگراف الکترونی میله‌های به جا مانده‌ی فوق آبگریز

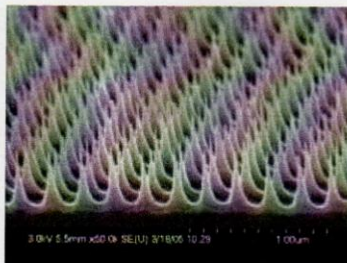
تکنیک‌های شناخته شده زیادی برای ایجاد سطوح هیدروفوبیک وجود دارد که از شکل‌دهی پلیمرها و واکس‌هایی بدست می‌آید که به وسیله روش‌های فیزیکی مثل اچ یونی و به هم فشردن ذرات ریز پلیمری یا به طریق روش‌های شیمیایی مثل خشن‌سازی پلاسمای شیمیایی بدست آمده‌اند، که همه اینها منجر به تولید پوشش الترافوبیک می‌شوند. در ایجاد چنین پوشش‌هایی، پوشش باید علاوه بر داشتن خاصیت آبریزی دارای خواص اپتیکی مناسبی نیز بر حسب کاربردش باشد و به اندازه کافی برای کار روزانه با دوام بوده و به راحتی از بین نرود. رسوب‌دهی شیمیایی از فاز گاز (CVD)^۱ یک روش پوشش‌دهی است که در صنعت به طور گسترده-ای از آن برای ایجاد پوشش‌های یکنواخت و با سطح زیاد استفاده می‌شود و از این طریق می‌توان پوشش‌های خود تمیزکننده الترافوبیک را نیز ایجاد کرد. برای ایجاد پوشش‌های الترافوبیک، کربن نانوتیوب‌ها که بر روی زیر لایه سیلیسی و از روی قطرات نیکل رشد داده شده‌اند، باید به صورت شیمیایی خاصیت آبریزی داشته باشند، که این حالت با پوشش‌دهی یک لایه بسیار نازک از پلی‌تترافلوئورو اتیلن^۲ (PTFE) توسط فرآیند ثانویه CVD بدست می‌آید. این لایه طول کربن نانوتیوب‌ها را تا زیر لایه پوشش می‌دهد و یک زاویه تماس بالاتر از ۱۷۰ درجه قابل دستیابی است. شکل ۲-۵ معلق ماندن یک قطره آب را به صورت نزدیک به کره روی یک سطح کربن نانوتیوب آبریز نشان می‌دهد.



شکل ۲-۵- چپ، قرار گیری قطره آب روی پوشش جنگلی نانوتیوب‌های کربنی PTFE. راست، تصویر میکروگراف الکترونی یک سطح فوق آبریز مشابه

¹ Chemical vapour deposition

² Polytetrafluoroethylene



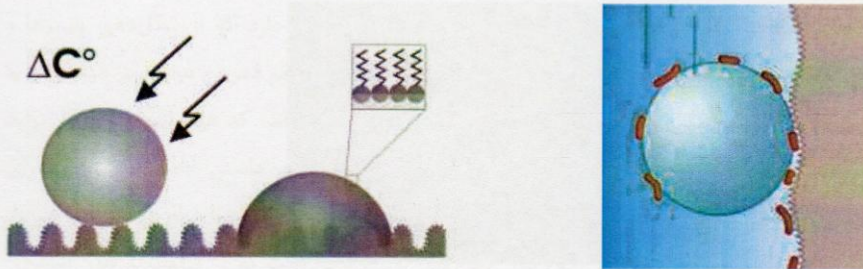
شکل ۲-۶- تصویر میکروگراف یک سطح خشن فوق آبگریز

پوشش‌های پلیمری CNT که دارای خاصیت الترافوبیک هستند به وسیله فرآیند CVD قابل تولید بوده و ممکن است به وسیله صنعت پذیرفته شوند، با اینکه دوام چنین پوشش‌هایی بزرگترین مشکل در کاربرد آنهاست.

روش‌هایی که برای آماده‌سازی سطوح سوپرهیدروفوبیک استفاده می‌شود به طور ساده به دو گروه تقسیم می‌شوند: یکی ساخت سطوح خشن از مواد با انرژی سطحی کم می‌باشد. موادی که دارای انرژی سطحی کم هستند و برای ساخت سطوح سوپرهیدروفوبیک استفاده می‌شوند، فلئوروکربن‌ها، سیلیکون‌ها و مواد آلی (پلی-اتیلن، پلی‌استیلن و غیره) و مواد غیر آلی (TiO_2 و ZnO_2) می‌باشند. دیگری بهبود بخشیدن سطوح خشن به وسیله مواد با انرژی پایین می‌باشد. روش‌های زیادی برای ساخت پوشش‌های خشن وجود دارد که از جمله‌ی آنها کشش مکانیکی، اچ لیزری، اچ پلاسمایی، اچ شیمیایی، لیتوگرافی و فرآیند سل-ژل را می‌توان نام برد.

سطوح هیدروفوبیک ساخته شده به صورت مصنوعی از طریق افزایش میزان زبری سطح و به وسیله اچ اسیدی ایجاد می‌شوند، که با نانوذرات SiO_2 و سیلان نیمه فلئورینی بهبود داده می‌شوند، که از طریق پوشش-دهی غوطه‌وری^۱ ایجاد می‌شوند. فیلم‌های سوپرهیدروفوبیک دارای شفافیت اپتیکی بوده و خواص خوب غیر چسبندگی دارند.

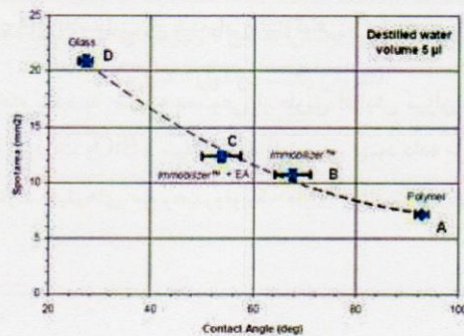
^۱ Dip coating



شکل ۲-۷- نحوه زدایش چروک و آلودگی‌ها توسط سطح آبگریز

۳-۲- ارتباط بین زاویه تماس و اندازه قطره

در بسیاری از کاربردها و در جایی که قطرات مایع روی سطح پخش می‌شوند، دانستن این که قطرات چگونه روی سطح پخش می‌شوند، بسیار مهم است. اندازه قطرات آب از طریق اندازه‌گیری زاویه تماس با خاصیت آبگریزی ارتباط مستقیم دارد. برای سطوح آبگریز با زاویه تماس بالا، قطرات آب با اندازه کوچک تشکیل می‌شوند، ولی با پیوند ضعیفی روی سطح باقی می‌مانند، ولی سطوح آبدوست با زاویه تماس پایین قطرات بزرگتری را روی سطح ایجاد می‌کنند که با قدرت چسبندگی بالاتری روی سطح پخش می‌شوند. شکل ۲-۸ رابطه بین زاویه تماس و اندازه قطرات تشکیل روی سطح را نشان می‌دهد.

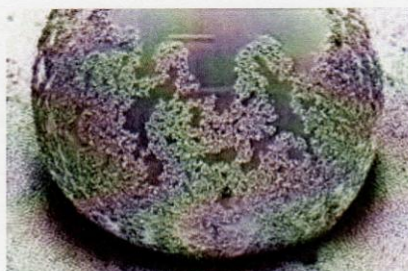


شکل ۲-۸- رابطه بین زاویه تماس و اندازه قطرات تشکیل روی سطح

برای کاربردهایی مثل تولید میکرو ردیف‌هایی از DNA ، قطرات با اندازه کوچکتری نیاز است.

۲-۴- آماده‌سازی برای ایجاد پوشش‌های سوپرهیدروفوبیک

آماده‌سازی فیلم‌های سوپرهیدروفوبیک روی زیرلایه شیشه شامل دو مرحله متوالی می‌باشد: رسوب‌دهی یک فیلم زیرلایه پلی‌الکترولیتی روی زیرلایه شیشه‌ای که با رسوب دهی نانوذرات SiO_2 و مولکول‌های سیلان ادامه داده می‌شود. قبل از رسوب‌دهی، زیرلایه شیشه‌ای به روش التراسونیک با استفاده از اتانول، استون و آب دیونیزه شده، تمییز شده و بعد در کوره تحت دمای ۶۰ درجه خشک می‌شود. فیلم پلی‌الکترولیتی روی زیر لایه رسوب داده می‌شود. سپس زیر لایه تمییز شده به وسیله محلول آبی ۰/۰۲ مولار پلی‌مری و به صورت لایه‌به‌لایه پوشش داده می‌شود.



شکل ۲-۹- چسبیدن چروک روی سطح به قطره و زدایش آن از روی سطح