



## بررسی الکوی نشست نانوذرات $TiO_2$ بر روی زیر لایه های پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) در حضور و عدم حضور میدان الکتریکی

رقیه حدیدی ماسوله<sup>۱</sup>، بابک رئیسی دهکردی<sup>۱</sup>، مازیار صهبا یغمایی<sup>۱</sup>، رضا ریاحی فر<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، آزمایشگاه ترشوندگی و سیالات (دانشجوی دکتری، دانشیار، استادیار، استادیار)

### چکیده

در این کار لایه پلیمری PDMS بر روی الکتروود شفاف اکسید ایندیم آلاینده شده با قلع به روش های پوشش دهی چرخشی و همچنین قالبگیری آماده گردید. پس از آنالیز لایه ها با تکنیکهای مختلف، الگوی نشست نانو ذرات  $TiO_2$  از سوسپانسیون حاوی آنها (غلظت ۰/۱ و ۰/۰۵ درصد وزنی) بر روی زیر لایه های آماده شده حین اعمال و عدم اعمال پتانسیل الکتریکی بر قطره در حال خشک شدن بررسی گردید. بعلاوه تغییرات زاویه تماس نیز حین خشک شدن ثبت گردید. لایه آبدوست آلومینیومی نیز بعنوان شاهد استفاده گردید. نتایج نشان داد که در مورد همه زیر لایه ها شعاع قطره حین خشک شدن تقریباً ثابت می ماند و به زیر لایه پین می شود در حالی که زاویه تماس پیوسته در حال تغییر است. مشاهده شد که در غلظت های بالاتر نانو ذرات، خشک شدن سریعتر اتفاق می افتد و افزایش نانو ذرات تیتانیومی زاویه تماس را در مورد همه زیر لایه ها کاهش می دهد. در مورد لایه های صافتر با اعمال میدان الکتریکی زاویه تماس حین خشک شدن سریع تر کاهش می یابد و نشست متراکم تری حاصل می گردد.

**واژه های کلیدی:** پوشش نانو ساختاری، دی اکسید تیتانیم، لایه نازک، پلیمر، ترشوندگی، پوشش دهی، الگوی نشست.

<sup>۱</sup>. R.hadidimasouleh@merc.ac.ir

## مقدمه

ترشوندگی و تبخیر پدیده‌های پیچیده‌ای هستند که با صنایع زیادی مرتبط هستند و کاربردهای روزمره سبب شده است که مطالعه مکانیسم آن مورد توجه جامعه علمی بسیاری قرار گیرد. تبخیر از اهمیت زیادی برای بسیاری از صنایع و کاربردهای مختلف مانند صنایع رنگ و خشک کردن، انتقال حرارت دو فاز [۱]، تولید بخار برای توربین‌ها، و یا فرآیندهای جداسازی مانند انتقال جرم [۲] برخوردار است. در سالهای اخیر با گسترش نانو تکنولوژی و نانو سیالها، همچنین روشهای آماده سازی نانو لایه ها و نانو سیالات و مطالعه نحوه خشک شدن آنها و نانو سیالات مخصوصا در سیستمهای پوشش دهی و صنایع رنگ اهمیت یافته است.

در این کار، رفتار تبخیر قطرات با حجم چند میکرو لیتر مورد مطالعه قرار خواهد گرفت که برای چنین قطرات کوچکی، نیروهای اصلی حاکم بر زاویه تماس تعادلی انرژی های سطحی، انتقال حرارت و انتقال جرم، همرفت و تغییرات در کشش سطحی می باشند [۳]. بلافاصله پس از قرار گرفتن قطره مایع بر روی یک بستر قطره تبخیر را تجربه می کند. مولکول های مایع به فاز بخار می روند، این کاهش جرم در فاز مایع به دلیل تبخیر، با تغییر در مشخصات قطره مشاهده می شود، این تغییر پروفایل وابسته به طبیعت بستر با کاهش زاویه تماس، با کاهش شعاع پایه قطره و یا ترکیب هردو اتفاق می افتد.

تبخیر سوسپانسیونهای کلوئیدی یکی از موارد پر اهمیت نشست و مطالعه الگوی نشست می باشد. علاقه مندی به مبحث تبخیر این سوسپانسیونها با کار دیگران<sup>۱</sup> و همکارانش آغاز شد [۴]. تشابه بین تبخیر سوسپانسیونهای کلوئیدی و لکه حلقه مانند باقیمانده از خشک شدن کامل قهوه مشاهده و بررسی شد. رفتار تبخیر سوسپانسیونها بسیار پیچیده تر از سیال پایه می باشد. الگوی ناشی از خشک شدن قهوه که به کافی رینگ معروف می باشد در واقع نشست نا منظم ذرات سوسپانسیون را نشان می دهد. سایز، غلظت، شکل و طبیعت ذرات کلوئیدی و همچنین نوع سیال و مشخصات زیر لایه و محیط پیرامون می تواند در الگوی نشست تاثیر بگذارد. علاوه بر مطالعه بر روی سوسپانسیونهای کلوئیدی اخیرا دسته جدیدی از سوسپانسیونها مورد توجه قرار گرفته اند که نانو سیال نامیده می شوند. برای این سیالها خصوصیات حرارتی، الکتریکی و مکانیکی منحصربه فردی گزارش شده است [۵، ۶]. مطالعه بر روی الگوی نشست این سیالها نیز آغاز شده است. Wasan<sup>۲</sup> و Nikolov<sup>۳</sup> برای اولین بار تبخیر این سیالات را بررسی کرده اند. زمانی که رفتار تبخیر این سیالهای جدید بررسی می شود. بسته به غلظت های متفاوت نانو ذرات رژیم های متفاوت تبخیر گزارش شده است. بر روی بستری صاف و ایده آل و جامد قطرات نانو سیال ممکن است با شعاع تماس ثابت تبخیر شوند این غلظت ذرات اگر به اندازه کافی زیاد باشد خط تماس به طور کامل قفل می شود و منجر به ایجاد لکه حلقه مانند همگن می شود [۷]. در سوی دیگر گیر افتادن و سر خوردن<sup>۴</sup> خط تماس باعث ایجاد حلقه های متحدالمرکز می شود که توسط موفت<sup>۵</sup> و همکارانش

<sup>1</sup> Deegan

<sup>2</sup> Wasan

<sup>3</sup> Nikolov

<sup>4</sup> stick-slip

<sup>5</sup> Moffat

گزارش شده است [۸] و به کافی رینگ معروف می باشد. ایجاد کافی رینگ در بسیاری از صنایع و کاربردهای زیستی مطلوب نیست در دهه اخیر جلوگیری از ایجاد این حلقه‌ها هدف تحقیقات زیادی قرار گرفته است روش‌های گوناگونی مورد بررسی قرار گرفته شده است و تلاش‌ها برای بهبود الگوهای نشست ادامه دارد. یکی از روش‌های جلوگیری از ایجاد این حلقه‌ها استفاده از تکنیک الکترووتینگ است.

آشنایی با مکانیسم کنترل تبخیر سوسپانسیون‌ها تحت میدان (تکنیک الکترووتینگ) پتانسیل بسیار بالایی برای دستکاری تکرار پذیر الگوی نشست ذرات پس از خشک شدن است. کو<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۸ جریان-های هیدرودینامیکی درون یک قطره شامل ذرات فلئورسنت<sup>۲</sup> پلی استایرن<sup>۳</sup> با قطر ۲ میکرومتر در میدان‌های متناوب متفاوت بررسی کردند [۹]. پس از آن گروه موگله<sup>۴</sup> در سال ۲۰۱۲ میلادی رفتار نوسانی خط تماس را بررسی کردند و جلوگیری از ایجاد حلقه در ذرات فلئورسنت و پروتئین‌ها را پس از خشک شدن قطره در فرکانس‌ها و ولتاژهای مختلف مشاهده کردند با اعمال میدان متناوب دیگر حلقه‌ای تشکیل نمی‌شود بلکه تمام رسوب در یک نقطه متمرکز می‌شود، البته باید توجه داشت این تمرکز به میزان فرکانس و میزان غلظت وابسته است. نامی که این گروه برای مقاله خود برگزیدند خداحافظ کافی رینگ بوده است [۱۰-۱۲]. آخرین گزارشی که در این زمینه به آن پرداخته شده است در سال ۲۰۱۳ میلادی توسط گروه شاناهان<sup>۵</sup> انجام شده است این گروه برخلاف کارهای قبل رفتار تبخیر قطره را در میدان مستقیم برای غلظت‌های مختلف نانوذرات را مورد مطالعه قرار دادند و بیان کردند هنگامی که ولتاژ مستقیم اعمال می‌شود، ذرات به علت پدیده الکتروفورز به جای حرکت افقی به سمت خارج قطره شروع به حرکت به صورت عمودی به سمت بستر می‌کنند [۱۳].

در سال‌های اخیر، نانوذرات سرامیکی به علت خواص نوری، الکترونیکی و قابلیت چگالش بهتر، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این میان نانوذرات دی اکسید تیتانیوم خواص الکتریکی، نوری و فوتوکاتالیستی خوبی از خود نشان داده‌اند و در تهیه پوشش‌های محافظ در برابر اشعه فرابنفش و ایجاد درخشندگی بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند، علاوه بر آن با پوشش‌دهی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بر زیر لایه‌های مناسب، می‌توان فیلترهای کارآمدی برای تصفیه هوا و آب و فاضلاب ساخت. از اینرو مطالعه الگوی نشست نانوذرات این ماده نیز بر روی زیر لایه‌ها و سطوح مختلف از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد. در این کار الگوی نشست و خشک شدن سوسپانسیون حاوی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی سطوح مختلف بررسی شد [۱].

<sup>1</sup> Ko

<sup>2</sup> fluorescent

<sup>3</sup> polystyrene

<sup>4</sup> Mugele

<sup>5</sup> Shanahan

## مواد و روش تحقیق مواد و آماده سازی زیرلایه ها

سوسپانسیونهای آبی (آب دی یونیزه) حاوی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  (P25 Degussa) با دو غلظت متفاوت ۰/۱٪ و ۰/۰۵٪ آماده شدند و الگوی نشست آنها در حالت تبخیر آزاد و تبخیر در حضور میدان مستقیم بر روی بسترهای آلومینیوم و پلیمر PDMS به منظور شناسایی رفتار تبخیر و الگوی نشست ذرات بررسی شد. بعنوان بستر آبدوست فلز آلومینیوم با نام تجاری ۱۱۰۰ انتخاب و بر روی آن پولیش مکانیکی با سنباده ۱۰۰۰ انجام شد. لایه PDMS نیز که بستر پلیمری آبریز می باشد و با توجه به ثابت دی الکتریک بالا و همچنین آبریزی بالا برای الکترو تینگ مناسب می باشد نیز روی الکتروود شفاف ایندیم اکسید آلیایده شده با قلع (ITO) آماده گردید. لایه PDMS نیز به روش های لایه نشانی چرخشی و همچنین روش قالب گیری آماده گردید. زیر لایه ITO با مقاومت ورقه ای  $45 \Omega/\text{sq}$  محصول سیگما آلدریج با شماره ۶۶۸۵۵۹ استفاده گردید که ابتدا به کمک اولتراسونیک با آب دیونیزه، استون و اتانول به ترتیب هر کدام به مدت ۵ دقیقه شستشو سپس با گاز نیتروژن خشک شد و پس از آن مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه PDMS از الاستومر و عامل پخت دهنده هر دو محصول شرکت Dow Corning استفاده گردید دو بخش الاستومر و عامل پخت نسبت ۱۰ به ۱ با هم مخلوط شده و پس از قرار دادن در دسیکاتور خلاء به مدت ۳۰ دقیقه برای حذف حباب برای قالبگیری و پوشش دهی چرخشی استفاده شد. برای قالبگیری از قالب تراز با ضخامت ۵۰ میکرومتر استفاده گردیده و لایه بر روی ITO آماده گردید برای پوشش دهی چرخشی نیز ۱۰ میکرولیتر از محلول روی ITO ریخته شده و با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه پوشش داده شد. لایه های حاصل در دمای ۱۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت برای پخت و فراوری نهایی قرار داده شدند.

### مراحل تهیه سوسپانسیون نانوذرات $\text{TiO}_2$

برای کاهش هرچه بیشتر میزان ناخالصی ابتدا نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در سه مرحله با دور ۴۰۰۰ سانتریفیوژ و شستشو داده و خشک شد. پس از ساختن دو غلظت معرفی شده با آب دیونیزه هر کدام از سوسپانسیون ها به مدت ۱ ساعت استیرر و به مدت ۲ ساعت التراسونیک شد. قبل از انجام هر تست نیز هر سوسپانسیون به مدت ۵ دقیقه التراسونیک شد.

### تبخیر آزاد

تبخیر آزاد قطره آب دیونیزه خالص و سوسپانسیون های ۰/۱٪ و ۰/۰۵٪ حاوی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  بر روی بسترهای ذکر شده بررسی شد و نمودارهای تغییرات زاویه تماس و خط تماس بر حسب زمان تبخیر برای هر یک از بسترها و غلظت ها رسم گردید و به کمک نرم افزار متلب تصاویر حاصله بررسی گردید. اندازه گیری زاویه های تماس با استفاده از دستگاه اندازه گیری زاویه تماس نسل IV ساخته شده در آزمایشگاه الکتروسرامیک

پژوهشگاه مواد و انرژی صورت گرفت. حجم تمامی قطرات برای آزمایش تبخیر آزاد ۴ میکرولیتر بود که با سمپلر بر روی سطوح قرار داده شد.

## نتایج و بحث

### بررسی لایه های آماده شده

لایه های مختلف آماده شده توسط آنالیز AFM و همچنین تحت آزمایش الکترووتینگ (اعمال پتانسیل برای تغییر زاویه تماس) مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج در شکل ۱ و جدول ۱ و ۲ لیست شده است. لایه های PDMS آماده شده ضخامت میکرونی را دارند و لثاژ الکترووتینگ یا الکترولیز احتمالی نیز در جدول ۱ آمده است. جدول ۲ نیز نشان می دهد که بهترین لایه از لحاظ یکنواختی و اندازه ناهمواری ها لایه PDMS آماده شده به روش پوشش دهی چرخشی می باشد.

### بررسی الگوی رسوب بجا مانده

شکل های ۲ الگوی رسوب به جا مانده از تبخیر سوسپانسیون  $TiO_2$  به ترتیب با غلظت ۱/۰٪ و ۰۵/۰٪ را روی بستر آلومینیومی نشان می دهد. از شکل مشاهده می شود که قطر رسوب حاصله برابر با قطر قطره اولیه می باشد که نشان از پین شدن قطره به زیر لایه می باشد تقریباً برای همه بسترهای مورد مطالعه رفتار مشابهی مشاهده شد (شکل های زیر لایه های دیگر بعنوان اطلاعات تکمیلی موجود می باشد). با توجه به پین شدن قطره ها در ادامه تغییرات زاویه تماس حین خشک شدن بر روی زیر لایه های مختلف آماده شده بررسی می شود.

### تغییرات زاویه تماس بر روی زیر لایه های مختلف حین تبخیر

شکل های ۳ و ۴ تغییرات زاویه تماس را حین خشک شدن سوسپانسیونهای  $TiO_2$  با غلظتهای مختلف نشان می دهد همانطور که مشاهده می شود در غلظت بالاتر تغییرات زاویه تماس روند منظمتری دارد و سرعت خشک شدن نیز بالاتر می باشد. بعلاوه مشاهده می شود که خشک شدن بر روی زیر لایه آلومینیومی بسیار سریعتر اتفاق می افتد. لایه PDMS آماده شده به روش پوشش دهی چرخشی زاویه تماس بالاتری دارند در حالی که بعد از خشک شدن زاویه تماس لایه PDMS قالبگیری شده بالاتر می باشد. در مورد لایه آبدوست آلومینیومی بدلیل سطح بالاتر در زاویه تماس کم، تبخیر با شدت بیشتری صورت گرفته و بنابراین لایه زودتر خشک می شود. از سوی دیگر بدلیل ناهمواری بالاتر لایه PDMS قالبگیری شده و باقی ماندن سوسپانسیون در ناهمواری ها و همچنین ریزتر بودن ناهمواری ها در لایه PDMS خشک شدن سوسپانسیون بر روی لایه قالبگیری شده در زمان بیشتری صورت می گیرد. وجود نانوذرات با افزایش سطح ویژه خشک شدن را تسریع می بخشند.

شکل ۵ نیز تغییرات زاویه تماس حین خشک شدن سوسپانسیون با غلظت ۱/۰ درصد وزنی نانوذرات  $TiO_2$  و پس از اعمال میدان الکتریکی را نشان می دهد. در مقایسه با نمودارهای قبلی مشاهده می شود که زاویه تماس حین اعمال میدان با سرعت شدیدتری کاهش می یابد البته در مورد لایه PDMS بدلیل ضخامت بالا

الکترووتینگ بسختی اتفاق می افتد. در این کار طبق کار شاناهان از اعمال پتانسیل مستقیم و حرکت ذرات طبق مکانیزم الکتروفورز برای کنترل نشست استفاده گردید. البته نتایج کار نشان می دهد که حتی با اعمال میدان مستقیم نیز هنوز قطره به زیر لایه پین می شود و الکترووتینگ تحت جریان متناوب و طبق کار موگله کارایی بالاتری برای کنترل الگوی نشست را دارا می باشد.

### نتیجه گیری

تغییرات زاویه تماس بر روی زیر لایه های مختلف حین تبخیر قبل و بعد از اعمال میدان میدان الکتریکی بررسی گردید نتایج نشان می دهد که بر روی زیر لایه های آبدوست، لایه های صافتر و همچنین حین اعمال پتانسیل الکتریکی خشک شدن با سرعت بالاتری صورت می پذیرد. همچنین مشاهده شد که در غلظت های بالاتر نانو ذرات خشک شدن سریعتر اتفاق می افتد و افزایش نانو ذرات تیتانیومی زاویه تماس را در مورد همه زیر لایه ها کاهش می دهد.

### تشکر و قدردانی

از پشتیبانی پژوهشگاه مواد و انرژی قدردانی می گردد.

### مراجع

- [<sup>۱</sup>]D.E. Maddox, and I. Mudawar, "Single- and Two-Phase Convective Heat Transfer From Smooth and Enhanced Microelectronic Heat Sources in a Rectangular Channel". Journal of Heat Transfer, (1989). 111(4): p. 1045-1052.
- [<sup>۲</sup>]R.J Forbes, " A short history of the art of distillation". (1970)
- [<sup>۳</sup>]J.R. Moffat, "Experimental investigation into the evaporating behaviour of pure and nanofluid droplets", in School of Engineering, University of Edinburgh, (2011).
- [<sup>۴</sup>]Deegan, R.D., Bakajin, O., Dupont, T. F., Huber ,G., Nagel, S. R. & Witten, T. A., Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. Nature, (1997). 389(6653): p. 827-829.
- [<sup>۵</sup>]Choi, S.U.S. and J.A. Eastman, Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles. Argonne, IL, (1995).
- [<sup>۶</sup>]Choi, S.U.S., Nanofluid technology: current status and future research, in Korea - U. S. technical conference on strategic technologies. (1999): Vienna.
- [<sup>۷</sup>]Wasan, D.T. and A.D. Nikolov, Spreading of nanofluids on solids. Nature, (2003). 423(6936 ):p. 156-159.
- [<sup>۸</sup>]Moffat, J.R., K. Sefiane and M.E.R. Shanahan, Effect of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Contact Line Stick-Slip Behavior of Volatile Drops. The Journal of Physical Chemistry B, (2009). 113(26): p. 8860-8866.
- [<sup>۹</sup>]Ko, S.H., H. Lee and K.H. Kang, Hydrodynamic Flows in Electrowetting. Langmuir, (2008). 24(3): p. 1094-1101.
- [<sup>۱۰</sup>]Mugele, F., A. Staicu, R. Bakker and D. van den Ende, Capillary Stokes drift a new driving mechanism for mixing in AC-electrowetting. Lab on a Chip, (2011).11(12): p. 2011-2016.
- [<sup>۱۱</sup>]Eral, H.B., D.M. Augustine, M.H.G. Duits and F. Mugele, Suppressing the coffee stain effect: how to control colloidal self-assembly in evaporating drops using electrowetting. Soft Matter, (2011). 7(10): p. 4954-4958.
- [<sup>۱۲</sup>]Eral, H.B., D. van den Ende and F. Mugele, Say goodbye to coffee stains. Physics World, (2012). April 2012.

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

[۱۳]M. E.R. Shanahan, D. Orejon, Evaporation of nanofluid droplets with applied DC potential. Journal of Colloid and Interface Science 407 (2013) 29–38.

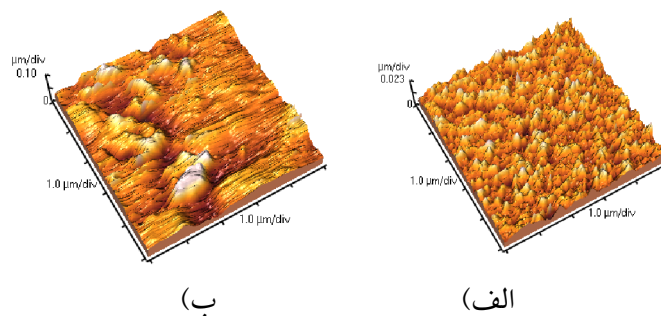
جدول ۱: خلاصه نتایج لایه نشانی.

الکترولیز	کمترین ولتاژ برای کاهش زاویه تماس	ضخامت لایه	انواع روش های لایه نشانی
اتفاق نمی افتد	۳۰۰ ولت	۵۰ میکرومتر	PDMS قالب گیری شده
تقریباً اتفاق نمی افتد	۲۰۰ ولت	۲۵ میکرومتر	PDMS لایه نشانی چرخشی شده

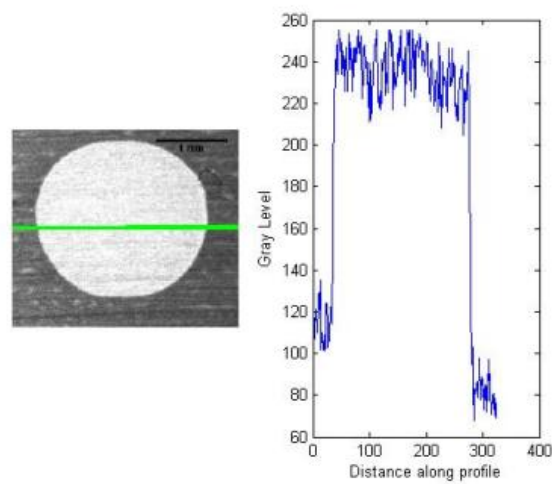
جدول ۲: تفسیر نتایج AFM.

Ave Rough (nm)	Rms Rough (nm)	Mean Ht (nm)	لایه
۱۴±۳	۲۰±۴	۸۴±۲	PDMS لایه نشانی چرخشی شده
۱۴±۴	۲۱±۳	۹۳±۲۰	PDMS قالبگیری شده

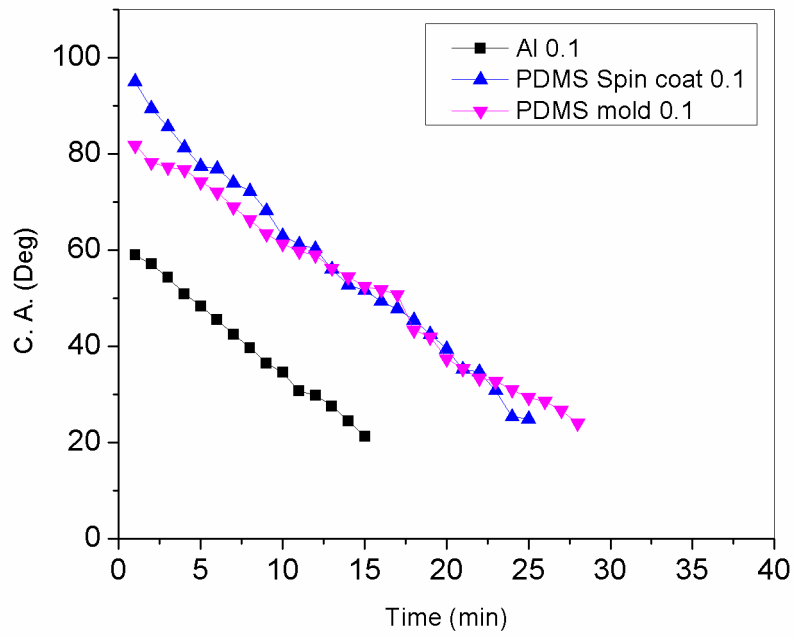




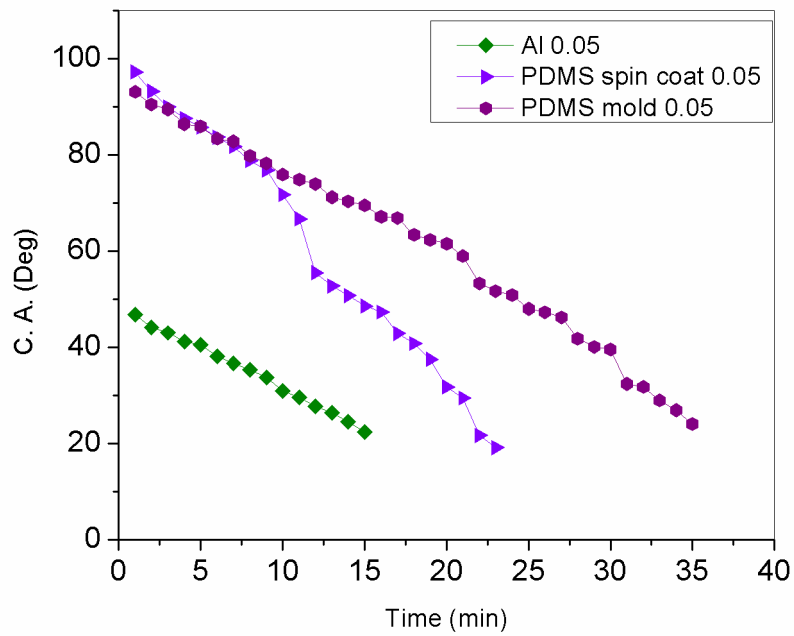
شکل ۱: تصویر AFM گرفته شده الف) PDMS لایه نشانی چرخشی شده، ب) PDMS قالبگیری شده.



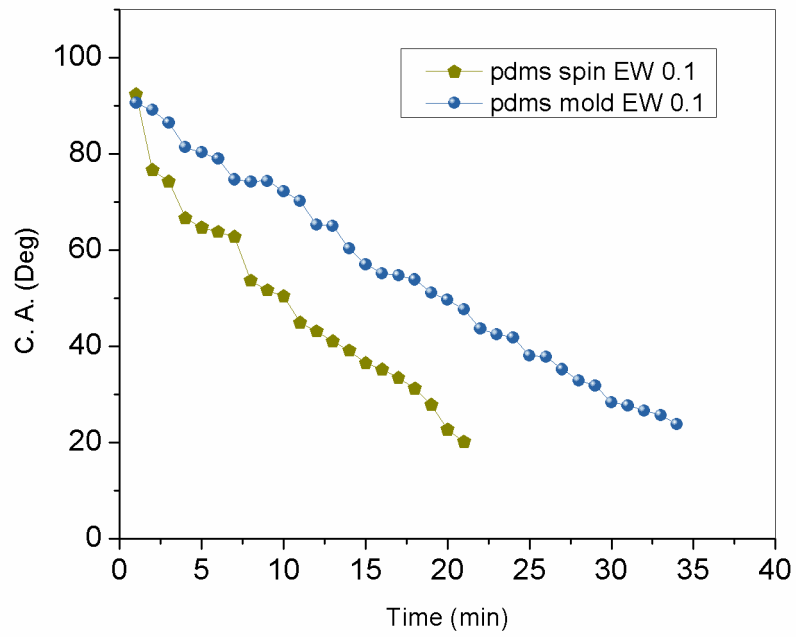
شکل ۲: الگوی نشست ذرات  $TiO_2$  با غلظت ۰/۱٪ پس از تبخیر آزاد بر روی بستر آلومینیومی. (بزرگنمایی 2x).



شکل ۳: تغییرات زاویه تماس حین خشک شدن سوسپانسیون با غلظت ۰/۱ درصد وزنی نانوذرات  $TiO_2$ .



شکل ۴: تغییرات زاویه تماس حین خشک شدن سوسپانسیون با غلظت ۰/۰۵ درصد وزنی نانوذرات  $TiO_2$ .



شکل ۵: تغییرات زاویه تماس حین خشک شدن سوسپانسیون با غلظت ۰/۱ درصد وزنی نانوذرات  $TiO_2$  و پس از اعمال میدان الکتریکی.