بسم الله

دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه

ایجاد نانوساختار گرادیانی بر روی سطح مس با استفاده از الکتروشیمی دو قطبی

استاد راهنما:

دکتر ابوالفضل کیانی

پژوهشگر:

نجمه درّی

آذر ماه ۱۳۹۱

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه اصفهان است.

دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه خانم نجمه درّی

تحت عنوان

ایجاد نانوساختار گرادیانی بر روی سطح مس با استفاده از الکتروشیمی دوقطبی

در تاریخ ۹۱/۹/۱۵ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد راهنمای پایان نامه دکتر ابوالفضل کیانی با مرتبه‌ی علمی استادیار امضا

۲- استاد داور داخل گروه دکتر رضا کریمی شرودانی با مرتبه‌ی علمی استاد امضا

۳- استاد داور خارج از گروه دکتر علی اصغر انصافی با مرتبه‌ی علمی استاد امضا

امضای مدیر گروه

دکتر اسماعیل شمس سولاری

بنام خداوندی که داشتن او جبران همه نداشته‌های من است. می ستایمش، چون لایق ستایش است.

خدایم: قدر نعمتت را می‌دانم و به پاسش تا ابد پروانه می مانم.

با تشکر و سپاس فراوان از استاد ارجمندم **جناب آقای دکتر ابوالفضل کیانی** که بی‌دریغ و صبورانه مرا در به سرانجام رساندن این تحقیق یاری نمودند.

از اساتید محترم **جناب آقای دکتر رضا کریمی شرودانی** و **جناب آقای دکتر علی اصغر انصافی** بخاطر راهنمایی‌ها و نظرات ارزنده‌ی ایشان در مطالعه، داوری و بازنگری این پایان‌نامه تشکر و قدردانی می‌نمایم.

سپاس و تشکر بی‌پایانم نثار **پدر** و **مادر** دلسوز و مهربانم که متحمل سختی‌های راهم و التیام‌بخش بیقراری‌هایم شدند، **خواهر و برادر** عزیزم که همواره پشت‌گرمی و حمایتشان مایه‌ی مباهاتم بوده است.

و از تمامی دوستان عزیزم که در این راه همواره در کنارم بوده و با حضور همیشگی وصمیمیشان، تک تک لحظاتم را خاطره باران کردند،

به ویژه از **خانم شهبازی**، **خانم سمیعی** و **آقای خوش‌فطرت** تشکر وقدردانی می‌کنم و توفیق روزافزون این عزیزان را از خداوند منّان آرزومندم.

احمقانه است که کسی موفقیت‌هایش را تمام و کمال محصول خویش بداند، همواره دست‌ها، قلب‌ها و افکار بسیاری در موفقیت‌های ما سهیم هستند.

(والت دیسنی)

این مجموعه تقدیم به:

تمام آن دست‌ها، قلب‌ها و افکاری که سخاوتمندانه یاریم کردند،

و پیشاپیش همه‌ی آنها؛

پدر و مادر عزیزتر از جانم

چکیده

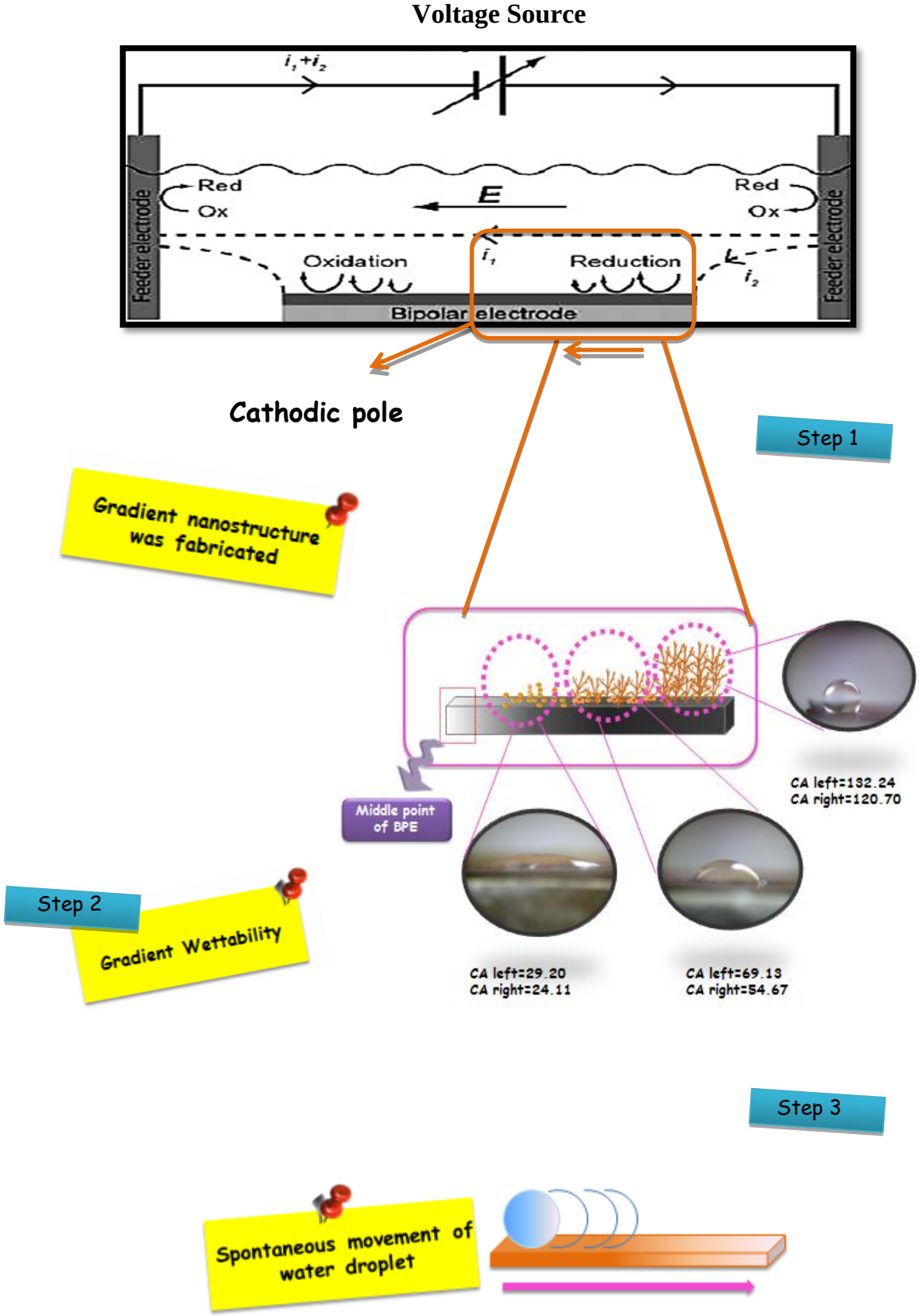
در الکتروشیمی دوقطبی به دلیل گرادیان پتانسیلی که در طول محلول مجاور این الکترود ایجاد می‌شود، در موقعیت-های مکانی مختلف آن، سرعت انجام واکنش‌ها متفاوت بوده و شرایط از لحاظ تشکیل هسته اولیه و رشد هسته متفاوت خواهد بود. این تفاوت سبب تشکیل ساختارهای مختلف از فلز در مکان های مختلف الکترود دوقطبی شده و یک گرادیان ساختاری را در طول سطح ایجاد می‌کند.

در بخش نخست این تحقیق، با استفاده از الکتروشیمی دوقطبی، ترسیب گرادیانی فلز مس بر روی زیرلایه‌ی مسی انجام شد. ترسیب الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل ثابت به الکترودهای تغذیه‌کننده شناور در محلول اسیدی مس‌سولفات انجام شد. الکترود دوقطبی در محلول، به عنوان زیرلایه برای ترسیب گرادیانی مس به‌کار رفته است. اثر عوامل مختلف بر ساختارهای گرادیانی تهیه‌شده شامل، پتانسیل اعمالی، غلظت مس‌سولفات، مدت زمان ترسیب و افزایش ماده‌ی فعال سطحی بررسی شد. به منظور مشاهده اثر عوامل مذکور بر گرادیان ساختاری الکترودهای تهیه‌شده از میکروسکوپ الکترونی استفاده شد. شرایط بهینه برای تهیه‌ی بهترین گرادیان ساختاری، پتانسیل ۷/۰ ولت، زمان ترسیب ۳۰ دقیقه و غلظت ۵/۰ میلی‌مولار مس‌سولفات تعیین گردید.

در ادامه میزان آب‌گریزی سطح تهیه شده مورد مطالعه قرار گرفت. در این راستا از اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس قطره‌ی آب استفاده شد. سطح الکترود تهیه‌شده در شرایط بهینه دارای گرادیان در آب‌گریزی می باشد.

در نهایت سطح ترسیب حاصل توسط فرایند جذب خودآرای ۱- دودکان‌تیول اصلاح گردید. پس از اصلاح سطح حرکت خودبه‌خودی قطره‌ی آب در طول سطح گرادیانی مشاهده شد. بر این اساس می‌توان نتیجه گیری کرد که وجود گرادیان ساختاری و انرژی سطح کم برای حرکت خودبه‌خودی آب در طول گرادیان الزامی است.

کلمات کلیدی: الکترود دوقطبی، الکتروشیمی دوقطبی، الکتروشیمی بدون‌سیم، گرادیان زبری سطح، نانوساختار گرادیانی.


Voltage Source
i_1+i_2
Red
Ox
E
Red
Ox
Feeder electrode
Feeder electrode
Oxidation
i_1
Reduction
i_2
Bipolar electrode
Cathodic pole
Step 1
Gradient nanostructure was fabricated
Middle point of BPE
CA left=132.24
CA right=120.70
Step 2
Gradient Wettability
CA left=29.20
CA right=24.11
CA left=69.13
CA right=54.67
Step 3
Spontaneous movement of water droplet

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه و تئوری

۱-۱- مقدمه ۱

۱-۲- الکتروشیمی دوقطبی ۲

۱-۲-۱- واکنش‌های فارادی و چگونگی ایجاد قطب‌ها در الکترودهای دوقطبی ۶

۱-۲-۲- شبیه‌سازی میدان الکتریکی محلّی در سل ۸

۱-۲-۳- انواع الکترود دوقطبی ۹

۱-۳- زمینه‌های کاربردی الکترود دوقطبی ۱۱

۱-۴- اصلاح سطح الکترودهای دوقطبی ۱۲

۱-۴-۱- تشکیل گرادیان‌های حالت جامد ۱۲

۱-۴-۲- تشکیل گرادیان‌های مولکولی ۱۳

۱-۵- زاویه‌ی تماس ۱۴

۱-۶- سطوح با انرژی زیاد در مقایسه با سطوح با انرژی کم ۱۶

۱-۶-۱- خیسی سطوح با انرژی سطحی کم ۱۷

۱-۷- سطوح جامد ایده‌آل ۱۷

۱-۸- سطوح واقعی صاف (صیقلی) و زاویه‌ی تماس یانگ ۱۸

۱-۹- سطوح جامد زبر وغیرایده‌آل ۱۸

۱-۹-۱- مدل ونزل ۲۰

۱-۹-۲- مدل کسیه باکستر ۲۰

۱-۹-۳- انتقال از مدل کسیه باکستر به ونزل ۲۱

۱-۱۰- حرکت آب، مثال‌هایی از طبیعت ۲۱

۱-۱۰-۱- "اثر گلبرگ" در برابر "اثر نیلوفری" ۲۱

۱-۱۱- سطوح الهام‌گرفته از طبیعت با درجه‌ی خیس‌شدگی ویژه ۲۳

۱-۱۲- تأثیر ساختار بر روی درجه‌ی خیس‌شوندگی- از طبیعی تا مصنوعی ۲۵

۱-۱۲-۱ ساختارهای ترکیبی میکرو و نانو با قابلیّت ضدّچسبندگی آب بسیار خوب ۲۵

۱-۱۳- سطوح گرادیانی ۲۶

۱-۱۴- روش‌های تهیه‌ی سطوح گرادیانی ۲۷

۱-۱۴-۱- سطح با گرادیان شیمیایی ۲۷

عنوان **صفحه**

۱-۱۵- کاربردهای سطوح گرادیانی ۲۹
۱-۱۶- سطوح فلزّات با گرادیان خیس‌شوندگی ۲۹
۱-۱۷- تولید گرادیان‌ها با استفاده از الکتروشیمی دوقطبی ۳۰
۱-۱۸- هدف و انگیزه ۳۲

فصل دوم: بخش تجربی

۲-۱- مقدمه ۳۳
۲-۲- موّاد شیمیایی و دستگاه‌ها ۳۳
۲-۲-۱- موّاد شیمیایی مورد نیاز ۳۴
۲-۲-۲- وسایل و ابزار ۳۴
۲-۳- محلول‌های مورد استفاده ۳۵
۲-۴- الکترود ۳۶
۲-۵- مراحل تهیّه‌ی ساختارهای گرادیانی ۳۷
۲-۵-۱- آماده سازی و تمیز نمودن ورقه مس ۳۷
۲-۵-۲- ایجادگرادیان ساختاری بر روی سطح الکترود ۳۷
۲-۵-۳- تهیّه گرادیان ساختاری بر روی سطح پل کاتدی الکترود دوقطبی مس ۳۷
۲-۵-۴- توصیف فیزیکی سطح الکترود ۳۸
۲-۶- اثر عوامل مختلف در تشکیل ساختار ها و نحوه ی ترسیب گرادیانی آن ۳۸
۲-۶-۱- پتانسیل ۳۸
۲-۶-۲- زمان ترسیب الکتروشیمیایی ۳۸
۲-۶-۳- غلظت مس سولفات ۳۸
۲-۶-۴- ماده‌ی فعال سطحی ۳۸
۲-۷- بررسی میزان آب‌گریزی سطح اصلاح‌شده ۳۹
۲-۸- نرم افزار Drop Analysis (ImageJ) ۳۹
۲-۹- بررسی اثر اصلاح سطح گرادیانی با تیول ۴۰

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- مقدمه ۴۱
۳-۲- ایجاد ترسیب گرادیانی مس ۴۲
۳-۳- بررسی اثر پتانسیل اعمالی بر گرادیان ساختاری مس ۴۵

عنوان **صفحه**

۳-۳-۱- بررسی ساختارها و نحوه‌ی تشکیل آن‌ها ۵۵
۳-۴- بررسی اثر زمان بر گرادیان ساختاری مس ۵۸
۳-۵- بررسی اثر غلظت یون مس بر گرادیان ساختاری مس ۷۱
۳-۶- اثر ماده‌ی فعال سطحی بر روی ساختارهای تشکیل شده ۸۴
۳-۷- اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس و تعیین میزان آب‌گریزی سطح ۸۷
۳-۸- جذب خودآرای تیول بر روی ساختار گرادیانی و حرکت قطره‌ی آب ۸۹
۳-۹- نتیجه‌گیری نهایی ۹۲
منابع و مآخذ ۹۴

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱- نمایش طرح‌وار الکترود دوقطبی ۳
شکل ۱-۲- شمای کلّی از مسیرهای جریان ناشی از واکنش‌های الکتروشیمیایی اتّفاق افتاده بر روی الکترود دوقطبی ۴
شکل ۱-۳- الف و ب - مقایسه‌ی سامانه دوقطبی با مدار الکتریکی مشابه ج- نمودار پتانسیل بر حسب فاصله د- نمودار میدان الکتریکی بر حسب فاصله ه- نمودار دانسیته‌ی جریان بر حسب فاصله ۶
شکل ۱-۴- تصویر نزدیک از میدان الکتریکی محلّی نزدیک لبه‌های الکترود دوقطبی. جهت پیکان‌ها، جهت میدان و اندازه‌ی آن‌ها قدرت میدان محلی را نشان می‌دهند ۹
شکل ۱-۵- الکتروشیمی دوقطبی (الف)- باز و (ب)- بسته ۱۰
شکل ۱-۶- نمایش طرح‌وار از الکترود دوقطبی کروی در میدان الکتریکی ۱۲
شکل ۱-۷- پروفایل خطی به دست آمده توسط روش Ellipsometry که ضخامت گرادیان را نشان می‌دهد. (الف) خط ۱ نتیجه رسوبگذاری و خط ۲ بعد از پر کردن فضاهای خالی توسط پلی‌اتیلن‌گلیکول و خط ۳ نتیجه گرادیان پروتئین می‌باشد. (ب) طرح ضخامت گرادیان پروتئین ۱۴
شکل ۱-۸- زاویه‌ی تماس (θ) ۱۵
شکل ۱-۹- الف- زاویه‌ی پیشرفته ب- زاویه‌ی عقب‌رفته ۱۸
شکل ۱-۱۰- نمایش طرح‌وار کلّی از زاویه‌های پیشرفته و عقب‌رفته ۱۹
شکل ۱-۱۱- نمایش طرح‌وار از قطره بر روی سطح با مدل ونزل ۲۰
شکل ۱-۱۲- نمایش طرح‌وار از قطره بر روی سطح بر اساس مدل کسیه باکستر ۲۰
شکل ۱-۱۳- شکل قارچی قطره ۲۱
شکل ۱-۱۴- اثر نیلوفری (ناحیه‌ی کسیه) (سمت راست) و اثر گلبرگ (ناحیه‌ی خیس اشباع کسیه) (سمت چپ) ۲۲
شکل ۱-۱۵- الف- لیز خوردن قطره بر روی سطح ب- غلتیدن قطره بر روی سطح و اثر خود تمیزکنندگی آن ۲۳
شکل ۱-۱۶- میکرو- و نانوساختاره‌های موجود بر روی برگ نیلوفر آبی. الف- تصویر SEM برگ نیلوفر آبی در مقیاس بزرگ. ب- تصویر نزدیک یکی از برآمدگی‌های تصویر الف. ج- تصویر SEM مربوط به سطح پایین‌تر برگ نیلوفر آبی ۲۶
شکل ۱-۱۷- نمایش طرح‌وار چگونگی تشکیل سطوح گرادیانی با استفاده از الکتروشیمی دوقطبی(جذب آلکان‌تیول از سمت قطب کاتدی الکترود دوقطبی) ۳۱
شکل ۲-۱- شمای سل ۳۶
شکل ۲-۲- نمایش طرح‌وار مراحل تشکیل گرادیان ساختاری ۳۷
شکل ۲-۳- تصویری از نوار ابزار نرم‌افزار Drop Analysis ۳۹
شکل۲-۴- تصویری از منوی اصلی نرم افزار Drop Analysis ۴۰
شکل ۳-۱- ساختار سامانه الکتروشیمیایی دوقطبی استفاده‌شده و مراحل تشکیل گرادیان ساختاری. ۴۲

عنوان **صفحه**

شکل ۳-۲- تصویر کلّی از سطح الکترود همراه با تصاویر نزدیکتر از بخش‌های A، B و C..... ۴۴
شکل ۳-۳- نمایش طرح‌وار از گرادیان ساختاری مس بر روی قطب کاتدی الکترود دوقطبی.ناحیه‌ی A شامل درخت‌سان‌ها، ناحیه‌ی C و D نانوذرات و نانوخوشه‌ها و ناحیه‌ی B مخلوطی از ساختارهای ناحیه‌ی A، B، C و D می‌باشد..... ۴۶
شکل ۳-۴- بخش‌های مختلفِ ک درخت‌سان منفرد..... ۴۷
شکل ۳-۵- تصویر SEM از نمای کلّی ساختارهای حاصل روی الکترود دوقطبی در پتانسیل‌های مختلف. فرایند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی‌مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و زمان اعمال پتانسیل در تمام آزمایش‌ها ۳۰ دقیقه بوده‌است..... ۴۷
شکل ۳-۶- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۴/۰ ولت. شکل‌های A تا C به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شده‌است..... ۴۹
شکل ۳-۷- تصویر SEM سطح اصلاح‌نشده‌ی ورقه‌ی مس..... ۴۹
شکل ۳-۸- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۵/۰ ولت. شکل‌های A. تا C به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شده‌است..... ۵۰
شکل ۳-۹- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۶/۰ ولت. شکل‌های A. تا D به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شده‌است..... ۵۱
شکل ۳-۱۰- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۷/۰ ولت. شکل‌های A تا D به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شده‌است..... ۵۲
شکل ۳-۱۱- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۸/۰ ولت. شکل‌های A. تا C به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شده‌است..... ۵۳
شکل ۳-۱۲- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۹/۰ ولت. شکل‌های A. تا C به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شده‌است..... ۵۴

عنوان **صفحه**

شکل ۳-۱۳- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۱۰/۰ ولت. شکل‌های A. تا D به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شده‌است. ۵۵
شکل ۳-۱۴- تصویر کلّی ساختارهای حاصل روی الکترود دوقطبی پس از ترسیب در زمان‌های مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۵ دقیقه و در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و ولتاژ ثابت ۶/۰ ولت. ۵۹
شکل ۳-۱۵- تصاویر SEM از نمای کلّی ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۶/۰ ولت. شکل‌های A تا C به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۱۰ دقیقه انجام شده‌است. ۶۰
شکل ۳-۱۶- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۶/۰ ولت. شکل‌های A تاC به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۲۰ دقیقه انجام شده‌است. ۶۱
شکل ۳-۱۷- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۶/۰ ولت. شکل‌های A تا D به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شده‌است. ۶۲
شکل ۳-۱۸- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۶/۰ ولت. شکل‌های A تا C به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۴۵ دقیقه انجام شده‌است. ۶۳
شکل ۳-۱۹- تصویر SEM از نمای کلّی ساختارهای حاصل روی الکترود دوقطبی پس از ترسیب در زمان‌های مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۵ دقیقه و در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و ولتاژ ثابت ۷/۰ ولت. ۶۴
شکل ۳-۲۰- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۷/۰ ولت در نواحی مختلف A تا C به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدّت زمان ۱۰ دقیقه انجام شده‌است. ۶۴

عنوان **صفحه**

شکل ۳-۲۱- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۷/۰ ولت. شکل‌های A. تا C به ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۲۰ دقیقه انجام شده‌است. ۶۵
شکل ۳-۲۲- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۷/۰ ولت. شکل‌های A. تا C به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شده‌است. ۶۶
شکل ۳-۲۳- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۷/۰ ولت. شکل‌های A. تا D به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۴۵ دقیقه انجام شده‌است. ۶۷
شکل ۳-۲۴- تصویر SEM از نمای کلّی ساختارهای حاصل روی الکترود دوقطبی در زمان‌های مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۵ دقیقه و در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و ولتاژ ثابت ۸/۰ ولت. ۶۸
شکل ۳-۲۵- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۸/۰ ولت. شکل‌های A. تا D به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۱۰ دقیقه انجام شده‌است. ۶۸
شکل ۳-۲۶- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۸/۰ ولت. شکل‌های A. تا D به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۲۰ دقیقه انجام شده‌است. ۶۹
شکل ۳-۲۷- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۸/۰ ولت. شکل‌های A. تا C به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شده‌است. ۶۹
شکل ۳-۲۸- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۸/۰ ولت. شکل‌های A. تا D به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۴۵ دقیقه انجام شده‌است. ۷۰

عنوان **صفحه**

شکل ۳-۲۹- تصاویر SEM از نمای کلّی ساختارهای حاصل از ترسیب بر روی الکترود دوقطبی در محلول-های با غلظت ۳/۰، ۴/۰، ۵/۰، ۶/۰ و ۷/۰ میلی مولار مس سولفات در ۰/۱ مولار سولفوریک اسید. پتانسیل اعمالی برابر ۷/۰ ولت و زمان ترسیب ۳۰ دقیقه بوده‌است..... ۷۲
شکل ۳-۳۰- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۷/۰ ولت. شکل‌های A. تا E به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول با غلظت ۳/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شده‌است..... ۷۳
شکل ۳-۳۱- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۷/۰ ولت. شکل‌های A. تا D به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول با غلظت ۴/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شده‌است..... ۷۴
شکل ۳-۳۲- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۷/۰ ولت. شکل‌های A. تا D به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول با غلظت ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شده‌است..... ۷۵
شکل ۳-۳۳- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۷/۰ ولت. شکل‌هایA. تا D به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول با غلظت ۶/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شده‌است..... ۷۶
شکل ۳-۳۴- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۷/۰ ولت. شکل‌های A. تا D به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول با غلظت ۷/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شده‌است..... ۷۷
شکل ۳-۳۵- تصاویر SEM از نمای کلّی ساختارهای حاصل از ترسیب بر روی الکترود دوقطبی در محلول-های با غلظت ۳/۰، ۴/۰، ۵/۰، ۶/۰ و ۷/۰ میلی مولار مس سولفات در ۰/۱ مولار سولفوریک اسید. پتانسیل اعمالی برابر ۸/۰ ولت و زمان ترسیب ۱۰ دقیقه بوده‌است..... ۷۹
شکل ۳-۳۶- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۸/۰ ولت. شکل‌های A. تا C به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند فرآیند ترسیب در محلول با غلظت ۳/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۱۰ دقیقه انجام شده‌است..... ۸۰

عنوان **صفحه**

شکل ۳-۳۷- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۸/۰ ولت. شکل‌های A. تا C به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول با غلظت ۴/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۱۰ دقیقه انجام شده‌است. ۸۰
شکل ۳-۳۸- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۸/۰ ولت. شکل‌های A. تا D به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول با غلظت ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۱۰ دقیقه انجام شده‌است. ۸۱
شکل ۳-۳۹- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۸/۰ ولت. شکل‌های A. تا C به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول با غلظت ۶/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۱۰ دقیقه انجام شده‌است. ۸۲
شکل ۳-۴۰- تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۸/۰ ولت. شکل‌هایA. تا E به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول با غلظت ۷/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و در مدت زمان ۱۰ دقیقه انجام شده‌است. ۸۳
شکل ۳-۴۱- الف) تصویر کلّی ساختارهای حاصل روی الکترود دوقطبی و ب) تصاویر SEM ساختارهای حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی در پتانسیل ۷/۰ ولت. شکل‌های A. تا D به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی مکان‌های مختلف قطب کاتدی الکترود دوقطبی از قسمت ابتدایی به قسمت میانی هستند. فرآیند ترسیب در محلول ۵/۰ میلی مولار مس سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید، در مدت زمان ۳۰ دقیقه و با حضور SDS ۰/۰۰۷ مولار انجام شده‌است. ۸۶
شکل ۳-۴۲- قطره‌ی آب به حجم ۵/۰ میکرولیتر بر روی سطح ورقه‌ی مس اصلاح‌نشده و در دو زاویه‌ی متفاوت عکسبرداری، زاویه‌ی تماس ~۵۲ ۸۸
شکل ۳-۴۳- شکل۳-۴۷- قطره‌ی آب بر روی نواحی متفاوت قطب کاتدی الکترود دوقطبی تهیه‌شده در پتانسیل ۷/۰ ولت، زمان ۳۰ دقیقه و غلظت ۵/۰ میلی‌مولار مس‌سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید. حجم قطرات همه ۵/۰ میکرولیتر می‌باشد. ۸۹
شکل ۳-۴۴- قطره‌ی آب به حجم ۵/۰ میکرولیتر بر روی سطح ورقه‌ی مس اصلاح‌شده با جذب خودآرای تیول و در دو زاویه‌ی متفاوت عکسبرداری، زاویه‌ی تماس ~۹۷ ۹۲

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱- زاویه‌های تماس و برهمکنش‌های متفاوت جامد/مایع و مایع/مایع و ارتباط آنها..... ۱۶
جدول ۱-۲- جدول ۱-۲- روش‌های تهیه، سامانه‌ها و کاربردهای سطوح با گرادیان شیمیایی ۲۸
جدول ۲-۱- مواد شیمیایی به‌کاربرده شده به همراه فرمول شیمیایی، نام شیمیایی، درجه خلوص و جرم مولکولی آن‌ها ۳۴

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- مقدمه

سطوح گرادیانی سطوحی با تغییرات تدریجی یک پارامتر خاص در طول سطح می‌باشند. سطوح با گرادیان شیمیایی یا ساختاری، ابزار قدرتمندی برای مطالعه‌ی پدیده‌های موجود در فیزیک، شیمی، علم مواد و زیست-شناسی هستند. در سال‌های اخیر، روش‌های متعددی برای تولید این گرادیان‌ها به کار رفته است. در این میان الکتروشیمی دوقطبی یک روش جدید، ساده، کنترل‌شده و مطمئن برای تهیه‌ی گرادیان‌هاست.

در این تحقیق سعی شده است با استفاده از الکتروشیمی دوقطبی، سطحی با گرادیان ساختاری تهیه شود. انتظار می‌رود که گرادیان ساختاری ایجادشده بر روی سطح باعث ایجاد یک گرادیان در مقدار آب‌دوستی یا آب-گریزی سطح گردد. این تغییر در آب‌گریزی با اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس[1] قطره‌ی آب ردیابی می‌شود. وجود این گرادیان می‌تواند به طراحی سطوح خودتمیزشونده کمک نماید. بر این اساس از فلز مس به‌عنوان بستر پایه و از ترسیب الکتروشیمیایی مس با استفاده از الکتروشیمی دوقطبی جهت ایجاد گرادیان ساختاری استفاده گردید.

در این فصل، ابتدا به مبانی الکتروشیمی دوقطبی اشاره می‌شود. سپس ارتباط بین آب‌گریزی و آب‌دوستی سطح با زاویه‌ی تماس قطره‌ی آب توضیح داده خواهد شد. در پایان اشاره‌ی مختصری به روش‌های به‌کار گرفته‌شده برای ایجاد سطوح با گرادیان ساختاری و شیمیایی می‌گردد.

---

[1]- Contact Angle

۱-۲- الکتروشیمی دوقطبی[1]

اگر واژه‌ی دوقطبی برای تعریف یک شیء به کار رود، منظور این است که شامل دو قطب[2] باشد. در اصطلاح الکتروشیمیایی، قطب‌ها آند و کاتد هستند. در نتیجه، الکترود دوقطبی یک الکترود منفرد و شامل دو قطب بوده که یکی از قطب‌ها به عنوان کاتد و دیگری به عنوان آند عمل می‌کند.

فرایند الکتروشیمیایی دوقطبی به صورت طرح‌وار در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. در این ساختار یک فلز که نقش الکترود دوقطبی را دارد، درون سل قرار گرفته و دو الکترود تغذیه‌کننده[3] در دو سوی الکترود دوقطبی در داخل حفره‌های تعبیه‌شده قرار می‌گیرند. یک منبع پتانسیل ساده، اختلاف پتانسیل E_{tot} را بین دو الکترود تغذیه‌کننده اعمال می‌کند. E_{tot} بدون حضور الکترود دوقطبی به صورت خطی در طول سل افت می‌کند. بخشی از E_{tot} که در محلول بالای الکترود دوقطبی افت می‌کند به عنوان ΔE_{elec} نامیده شده است. در صورت مناسب بودن ΔE_{elec}، واکنش‌های اکسایش و کاهش در دو قطب الکترود قابل انجام است [۱].

$$\Delta E_{elec} = E_c - E_a = V_0 \times l_{elec} = \frac{E_{tot}}{l_{channel}} \times l_{elec} \qquad (۱-۱)$$

در این رابطه l_{elec} طول الکترود دوقطبی، $l_{channel}$ طول کل سل یا فاصله‌ی دو الکترود تغذیه کننده و V_0 میدان الکتریکی، E_c پتانسیل محلول در بالای بخش ابتدایی قطب کاتدی و E_a پتانسیل محلول در بالای بخش ابتدایی قطب آندی است. الکتروشیمی دوقطبی، همانند الکتروشیمی معمول، نیاز به محلول (الکترولیت) دارد. شرط لازم برای انجام الکتروشیمی دوقطبی انجام همزمان فرایندهای اکسایش و کاهش در الکترود دوقطبی است. هر دو فرایند در سطح الکترود دوقطبی، انجام می‌شود، خنثی بودن بار در طول الکترود دوقطبی باید همیشه برقرار باشد [۲].

---

[1]- Bipolar Electrochemistry
[2]- Pole
[3]- Feeder Electrodes