

Gimnazija Vič<sup>1</sup>

Tržaška cesta 72

1000 Ljubljana

Slovenija

Institut Jožef Stefan<sup>2</sup>

Jamova cesta 39

1000 Ljubljana

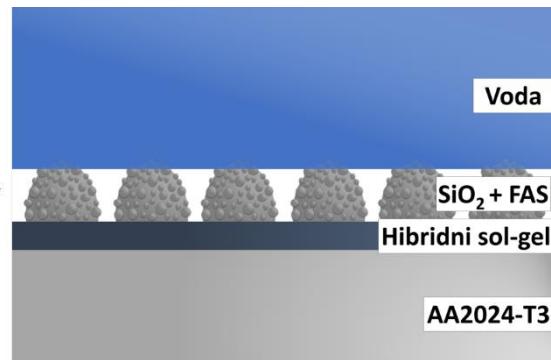
Slovenija

# Večfunkcionalne superhidrofobne prevleke nanesene na površino stekla in aluminija

Akronim: *Super-Nano-COAT*



Povečava



Raziskovalna naloga

PODROČJE: FIZIKA

Avtorja:

Ela Podboršek<sup>1</sup>

Tim Strnad<sup>1</sup>

Mentorica: Alenka Mozer<sup>1</sup>

Somentor: dr. Peter Rodič<sup>2</sup>

Marec 2024

Ljubljana, Slovenija

## Izjava o avtorstvu

Podpisana Ela Podboršek in Tim Strnad, dijaka 4. letnika Gimnazije Vič izjavljava, da je raziskovalna naloga z naslovom:

### **Večfunkcionalne superhidrofobne prevleke nanesene na površino stekla in aluminija**

rezultat lastnega raziskovalnega dela, da so rezultati korektno navedeni in pri pisanju niso bilekršene avtorske pravice in intelektualna lastnina drugih. Vse slike v nalogi sva izdelala sama.

Ela Podboršek

---

Tim Strnad

---

Mentorica:

- Alenka Mozer , profesorica kemije na Gimnaziji Vič, Ljubljana, Slovenija

Somentor:

- dr. Peter Rodič, prof. kem., Odsek za fizikalno in organsko kemijo – K3 na Institutu "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija

## Zahvala

Raziskovalno delo sva izdelala samostojno, za predstavitev na 58. Srečanju mladih raziskovalcev ljubljanske regije.

Zahvaljujeva se mentorici Alenki Mozer, najini profesorici kemije z Gimnazije Vič in somentorju doc. dr. Petru Rodiču z Instituta Jožef Stefan za razlago teoretičnega ozadja, idej in pomoči pri tej raziskavi. Vedno sta bila na razpolago za vsa najina vprašanja ter za kostruktivne predloge za izboljšavo naloge.

Posebna zahvala tudi Odseku za fizikalno in organsko kemijo - K3 na Institutu Jožef Stefan, kjer je potekalo eksperimentalno delo od julija 2022 do junija 2023. Zahvaljujeva se vodji Odseka K3 prof. dr. Ingrid Milošev, za prijazen sprejem v delovno okolje Instituta Jožef Stefan, in vsem ostalim zaposlenim na Odseku K3 za strokovno pomoč pri izvedbi eksperimentov, ravnanju z laboratorijsko opremo in seznanitvijo s protokoli za varno delo v laboratoriju.

Še posebej se zahvaljujeva strokovni sodelavki Barbari Kapun, dipl.inž.kem.tehnol., za izvedbo posnetkov površine s FIB/SEM in EDS analizo.

Zahvaljujeva se tudi Centru odličnosti v nanoznanosti in nanotehnologiji – Nanocenter, Ljubljana, Slovenija, za dostop do znanstvene opreme (FIB/SEM/EDS).

Zahvaljujeva se tudi najini šoli, Gimaziji Vič, ravnateljici in razredničarki, za vso podporo in razumevanje pri procesu nastajanja te naloge.

Za konec pa se iskreno zahvaljujeva tudi najinim staršem za vse vzpodbude in podporo, da lahko slediva najinima ciljem.



## Povzetek

Cilj raziskave je bil pripraviti superhidrofobno prevleko, naneseno na steklo in aluminijevo zlitino 2024-T3. Površinsko hrapavost in nizko površinsko energijo superhidrofobne površine smo dosegli z nanodelci  $\text{SiO}_2$ , sintetiziranimi po Stöberjevi metodi, njihovo površino pa smo naknadno modificirali z alkil silanom (AS) ali perfluoroalkil silanom (FAS). Adhezijo delcev površine stekla in zlitine smo izboljšali s hibridno sol-gel prevleko, pripravljeno iz tetraetyl ortosilikata (TEOS), metil metakrilata (MMA) in 3-metakriloksipropiltrimetoksilana (MAPTMS).

Nanodelci in prevleke so bili po nanosu ovrednoteni z uporabo vrstičnega elektronskega mikroskopa (SEM), povezanega z energijsko disperzijskim spektrometrom (EDS), da smo določili površinsko topografijo, sestavo in debelino prevleke. Korozijske lastnosti so bile testirane v 0,1 M NaCl z uporabo elektrokemijske impedančne spektroskopije.

Velikosti pripravljenih nanodelcev  $\text{SiO}_2$  so bile  $\sim 60$  nm. Največji kontaktni koti omočljivosti vode na površini aluminija s prevleko pripravljeno iz delcev  $\text{SiO}_2+\text{AS}$  ali  $\text{SiO}_2+\text{FAS}$  so bili  $135^\circ$  oziroma  $151^\circ$ . Poleg tega je  $\sim 2 \mu\text{m}$  debela prevleka izkazovala učinkovito zaščito pred korozijo med izpostavitvijo v testnem mediju.

## Ključne besede

Superhidrofobnost, površinska napetost, nanodelci, hibridni sol-gel, adhezija, AA2024-T3, korozija, zaščita.



## Abstract

The aim of the research was to prepare a superhydrophobic coating applied to glass and aluminum alloy 2024-T3. The surface roughness and low surface energy of the superhydrophobic surface were achieved with  $\text{SiO}_2$  nanoparticles synthesized by the Stöber method, and their surface was subsequently modified with alkyl silane (AS) or perfluoroalkyl silane (FAS). The adhesion of the glass and alloy surface particles was improved with a hybrid sol-gel coating prepared from tetraethyl orthosilicate (TEOS), methyl methacrylate (MMA) and 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MAPTMS).

The nanoparticles and coatings were evaluated after deposition using a scanning electron microscope (SEM) coupled to an energy dispersive spectrometer (EDS) to determine the surface topography, composition, and coating thickness. Corrosion properties were tested in 0.1 M NaCl using electrochemical impedance spectroscopy.

The sizes of the prepared  $\text{SiO}_2$  nanoparticles were ~60 nm. The maximum contact angles of water wettability on the surface of aluminum with a coating prepared from  $\text{SiO}_2$ +AS or  $\text{SiO}_2$ +FAS particles were 135° and 151°, respectively. In addition, the ~2  $\mu\text{m}$  thick coating exhibited effective corrosion protection during exposure to the test medium.

## Keywords

Superhydrophobicity, surface tension, nanoparticles, hybrid sol-gel, adhesion, AA2024-T3, corrosion, protection.



## Kazalo vsebine

1.	Uvod .....	1
1.1.	Motivacija za raziskovanje .....	1
1.2.	Superhidrofobna površina .....	2
2.	Cilji in hipoteze raziskave .....	Error! Bookmark not defined.
3.	Pregled literature .....	5
4.	Teorija .....	7
4.1.	Superhidrofobnost .....	7
4.1.1	Superhidrofobnost v naravi .....	7
4.1.2	Površinska napetost .....	7
4.1.3	Hrapavost in nizka prosta površinska energija .....	9
4.1.3.1	Superhidrofobnost na grobih površinah .....	9
4.1.3.2.	Wenzelova enačba .....	10
4.1.3.3.	Cassie-Baxterjeva enačba .....	11
4.1.3.4.	Drsni kot na superhidrofobni površini .....	11
4.1.4.	Lastnosti superhidrofobnih površin in njihova uporaba .....	12
4.1.4.1.	Samočistilnost .....	12
4.1.4.2.	Protikorozijske lastnosti .....	12
4.2.	Protikorozijske površine .....	12
4.2.1.	Korozija in tipi korozije .....	12
4.2.1.1.	Splošna korozija .....	12
4.2.1.2.	Lokalna korozija .....	13
4.2.2.	Učinek kovinskih vključkov v aluminijevih zlizinah .....	13
4.3.	Hibridne sol-gel prevleke .....	14
5.	Eksperiment .....	15
5.1.	Kemikalije in material .....	15
5.1.1.	Kemikalije .....	15
5.1.2.	Material .....	15
5.1.2.1.	Steklene plošče .....	15
5.1.2.2.	Aluminijeva zlitina 2024-T3 .....	15
5.2.	Priprava vzorcev .....	16
5.2.1.	Steklene plošče .....	16
5.2.2.	Aluminijeva zlitina .....	16
5.3.	Sinteza in nanašanje prevleke .....	16
5.3.1.	Sinteza nanodelcev in modifikacija njihove površine .....	16
5.3.1.1.	Sinteza nanodelcev silicijevega dioksida (ND-SiO <sub>2</sub> ) .....	16



5.3.1.2 Modifikacija ND-jev .....	17
5.3.2. Sinteza hibridne sol-gel prevleke.....	18
5.3.3. Nanašanje prevlek .....	19
5.4. Optimizacija sinteze in karakterizacija prevleke.....	19
5.4.1. Vrstični elektronski mikroskop .....	19
5.4.2. Meritve kontaktnih kotov omočljivosti.....	19
5.4.3. Merjenje elektrokemijskih lastnosti .....	20
5.4.4. Merjenje mehanskih lastnosti .....	20
6. Rezultati in razprava.....	21
6.1. Sinteza nanodelcev silicijevega dioksida (ND-SiO <sub>2</sub> ) .....	21
6.1.1. Površinski videz sintetiziranih ND-SiO <sub>2</sub> .....	21
6.1.2. Površinska analiza sintetiziranega SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> +AS, SiO <sub>2</sub> +FAS .....	22
6.1.3. Površinski videz SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> +AS, SiO <sub>2</sub> +FAS, nanešenih na površino stekla.....	23
6.1.4. Vodni kontaktni koti steklene površine, prevlečene s SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> +AS in SiO <sub>2</sub> +FAS.....	24
6.1.5. Oprijem ND na površino stekla .....	25
6.2. Sinteza hibridne sol-gel prevleke.....	25
6.3. Prevleka brez in z modificiranim ND-SiO <sub>2</sub> na AA2024-T3 .....	25
6.3.1. Izgled prevlek, nanesenih na AA2024-T3 .....	25
6.3.2. Površinska karakterizacija prevleke .....	26
6.3.3. Kontaktni koti omočljivosti prevlečene aluminijeve zlitine AA2024-T3.....	29
6.3.4. Elektrokemijsko testiranje korozije.....	30
6.3.5. Adhezija ND in ND+TMM .....	31
6.4. Potencial razvite prevleke .....	32
7. Sklepi .....	33
Avtorski prispevki .....	34
Financiranje.....	34
Nasprotja interesov .....	34
Reference.....	35
Dodatki .....	37
I. Opis uporabljenih metod .....	37
II Stöber (enostopenjski) postopek .....	37
I.II. Vrstični elektronski mikroskop .....	38
I.III. Elektrokemijska impedančna spektroskopija .....	39



## Kazalo slik

Slika 1. Kaplje na listu lokvanja Vir: <a href="https://bit.ly/3wpQS0m">https://bit.ly/3wpQS0m</a> .....	7
Slika 2. Ilustracija vodne kapljice na trdni, popolnoma ravni površini. ....	8
Slika 3. Ilustracija vodne kapljice na trdni površini na grobi površini.....	10
Slika 4. Ilustracija vodne kapljice na trdni površini na grobi površini.....	11
Slika 5. Shematski prikaz lokalne korozije na aluminijasti (pasivirani) površini. Puščice označujejo elektrokemijske reakcije, ki potekajo v aluminiju in na površini med potopitvijo v raztopini, ki vsebuje Cl <sup>-</sup> ione. ....	13
Slika 6. Diagram poteka priprave ND-SiO <sub>2</sub> po Stöberjevem enostopenjskem postopku.....	16
Slika 7. Diagram poteka modifikacije površine ND-SiO <sub>2</sub> z uporabo alkilsilana (AS) in perfluoroalkil silana (FAS).....	17
Slika 8. Potek priprave sol-gel raztopine sola TMM z združitvijo dveh ločeno pripravljenih solov (Sol 1) in (Sol 2). ....	18
Slika 9. a) Posnetek prahu nanodelcev SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> +AS, SiO <sub>2</sub> +FAS in b) njihove raztopine v etanolu. ....	21
Slika 10. Shematsko predstavljena površinska modifikacija ND-SiO <sub>2</sub> za pridobitev a) SiO <sub>2</sub> +AS in b) SiO <sub>2</sub> +FAS nanodelcev. ....	21
Slika 11. SEM slike pri različnih povečavah a) SiO <sub>2</sub> , b) SiO <sub>2</sub> +AS in c) SiO <sub>2</sub> +FAS nanodelcev.....	22
Slika 12. Površinski videz SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> +AS in SiO <sub>2</sub> +FAS, nanesenih na površino stekla.....	23
Slika 13. Shematski prikaz vodne kapljice na nezaščiteni in zaščiteni površini stekla.....	24
Slika 14. Test oprijema delcev SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> +AS in SiO <sub>2</sub> +FAS na površino stekla.....	25
Slika 15. Površinski izgled različnih prevlek nanesenih na površino AA2024-T3.....	25
Slika 16. a) SEM posnetki prevleke TMM nanesene na AA2024-T3, posnete od zgoraj pri majhni in veliki povečavi. b) SEM slika vzdolž narejenega prereza prevleke. Ocenjena debelina prevleke je okoli 2,3 µm. ....	26
Slika 17. a) SEM slika TMM-SiO <sub>2</sub> +AS prevleke nanesene na AA2024-T3, s posneto od zgoraj zgoraj pri majhni in veliki povečavi. b) Slika SEM vzdolž narejenega prereza prevleke. Ocenjena debelina nanosa je bila okrog 2,4 µm. ....	27
Slika 18. a) slike SEM s pogledom od zgoraj prevleke TMM-SiO <sub>2</sub> +FAS nanesene na AA2024-T3 pri majhni in veliki povečavi. b) SEM slika vzdolž narejenega prereza prevleke. Ocenjena debelina nanosa je bila okrog 1,8 µm. ....	28
Slika 19. Posnetek vodne kapljice na površini AA2024-T3 brez in s prevleko. ....	29
Slika 20. EIS spektri, predstavljeni kot Bodejevi diagrami impedančne magnitude za AA2024-T3 (a) neprevlečen in prevlečen z (b) TMM, (c) TMM-SiO <sub>2</sub> +AS in (d) TMM-SiO <sub>2</sub> +FAS prevleke, posnetimi po 1 urni potopitvi v 0,1 M NaCl.....	30



Slika 21. Posnetek površine AA2024-T3 zaščitene z različnimi prevlekami po standardnem prečnem testu razenja prevleke.....	31
Slika 22. Priprava nanodelcev. Slika 23. Izvajanje elektrokemijskih meritev.....	34
Slika 24. FIB-SEM/EDS mikroskop.....	38
Slika 25. Sistem za izvajanje elektrokemijskih meritev.....	39

## Kazalo tabel

Tabela 1. EDS analiza sestav SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> +AS in SiO <sub>2</sub> +FAS je podana v atomskih odstotkih (at.%). .....	23
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----



## Akronimi / okrajšave

- FAS perfluoroalkilna veriga
- SHC superhidrofobna prevleka
- AS alkilna veriga
- WCA kontaktni kot vode (angl. water contact angle)
- SA drsni kot vode (angl. sliding angle)
- PFMS 1H,1H,2H,2H-perfluorooktiltrimetoksilan
- TEOS tetraetyl ortosilikat
- MAPTMS 3-metakriloksipropiltrimetoksilan
- MMA metil metakrilat
- THF tetrahidrofuran
- SEM vrstični elektronski mikroskop
- EDS energijsko disperzivni rentgenski spektrometer
- ND-SiO<sub>2</sub> nanodelci silicijevega dioksida
- TMM prevleka iz silike in polimetil metakrilata
- TMM-SiO<sub>2</sub>+AS prevleka z nanodelci SiO<sub>2</sub> modificiranimi z AS
- TMM-SiO<sub>2</sub>+FAS prevleka z nanodelci SiO<sub>2</sub> modificiranimi s FAS



## 1. Uvod

### 1.1. Motivacija za raziskovanje

V želji po nadgradnji šolskega zanja fizike in kemije sva vzpostavila kontakt z Inštitutem Jožef Stefan, kjer sva pridobila priložnost, da preiskusiva delo v pravem raziskovalnem laboratoriju, obravnavava učne vsebine, ki niso del šolskega učnega načrta, ter se zbližava s poklicem raziskovalca.

Svoje delo sva opravljala na Odseku K3 za fizikalno in organsko kemijo, <https://www.ijs.si/ijsw/K3-en/K3>, kjer raziskujejo fizikalno-kemijske procese na površinah trdnih snovi, kot sta korozija in heterogena kataliza, ter raziskujejo tudi nove postopke sinteze spojin. Seznanila sva se z novimi fizikalnimi koncepti, površinska napetost, in razširila najino znanje.

Mentor nama je predstavil zanimive in aktualne raziskave o vodoodbojnih površinah, korozjski zaščiti aluminija in moderne, okolju prijazne rešitve za zaščito steklenih površin. To je v nama vzbudilo veliko zanimalje in željo po raziskovanju superhidrofobnosti ter njene aplikativnosti, ki sledi sodobnim, trajnostnim in okolju sprejemljivim trendom.

Skozi raziskovanje sva poglobila fizikalno razmišljanje in spoznala, da je pri raziskovanju nujno potrebn preplet, povezovanje in sinteza znanj z različnih področij, ki poleg fizike vključuje tudi matematiko, kemijo, biologijo in ekologijo.

Veseliva se tudi priložnosti predstavitve najinih ugotovitev strokovni žiriji na tekmovanju, saj bova s tem dobila povratno informacijo o nadaljnjih izboljšavah in možnostih nadgradnje.

## 1.2. Superhidrofobna površina

Superhidrofobnost je površinski pojav, pri katerem vodne kapljice tvorijo obliko kroglice s kontaktnim kotom omočljivosti vode (angl. water contact angle WCA > 150°) in drsnim kotom (angl. sliding angle SA < 10°).<sup>1–3</sup> Takšne površine opazimo tudi v naravi, kjer je eden najbolj znanih primerov lotosov list, ki dosega superhidrofobnost z mikro-nano površinsko hrapavostjo in hidrofobnimi voski na površini. Površine s takšnimi lastnostmi so bile v zadnjih nekaj desetletjih precej raziskane zaradi njihovih zanimivih lastnosti, kot so neomočljivost, samočiščenje ter zaščita pred korozijo.

Uporabljajo se v različnih panogah v industriji, kot je npr. zaščita površin solarnih sistemov in in pri zaščiti stavb s superhidrofobnimi premaz, saj takšna površina, saj vodne kapljice pri zdrsu s površine omogočajo samočistilnost, kar zagotavlja čistost površine, ki močno zmanjša stroške vzdrževanja, hkrati pa podaljša njihovo življenjsko dobo.<sup>3–5</sup>

Odpornost proti koroziji je bistvenega pomena v transportni industriji, pomorski infrastrukturi in plovilih na pomorskem področju.<sup>4</sup> Superhidrofobne prevleke se preučuje tudi kot možna zamenjava za nevarne prevleke na osnovi kromatov(IV) zaradi pomislekov glede strupenosti kromatov in nevarnosti za okolje.<sup>3,6</sup> Kromati se običajno uporablajo kot zaviralci korozije za kovinske površine, vendar imajo lahko negativne vplive na zdravje ljudi in na okolje.<sup>7</sup> Hierarhična struktura superhidrofobnih premazov zmanjšuje kontaktno površino med površinami in kapljevinami zaradi oblikovanja zračnih mehurčkov.<sup>3</sup> Takšna barierna zapora pred korozivnim medijem bistveno ublaži vpliv jedkih vrst, kot so klorovi ioni.<sup>8–10</sup>

Nedavne raziskave so se osredotočile na ustvarjanje superhidrofobnih premazov s samočistilnimi in protikoroziskimi lastnostmi.<sup>2,3,6,10,11</sup> Lahko jih pripravimo s preprostim in poceni postopkom, pri katerem nanodelci silicijevega dioksida ustvarijo hierarhično hrapavost površine v mikro-nano merilu, njihova površina pa modificirana z molekulami, ki vsebujejo funkcionalne skupine, pa dosega nizko površinsko energijo.<sup>3,11</sup> Funkcionalnost in zmogljivost prevleke je močno prilagodljiva s spremenjanjem modifikacije postopka SiO<sub>2</sub>.<sup>12</sup> Spremenjanje nanodelcev silicijevega dioksida je mogoče doseči brez bistvenih sprememb njihove mikrostrukture.<sup>13</sup> Silanolne skupine, Si–OH, na površini silicijevega dioksida je mogoče modificirati z različnimi funkcionalnimi skupinami z obdelavo z organotrialkoksisilanom (RSi(OR)<sub>3</sub>). Organotrialkoksisilani proizvajajo silanolne skupine s hidrolizo, ki se lahko kondenzirajo s površinskimi Si–OH skupinami, da tvorijo stabilne siloksanske vezi, Si–O–Si, za modifikacijo površine.<sup>14</sup>



Čeprav takšne prevleke izkazujejo superhidrofobnost na različnih površinah, so glavne pomanjkljivosti slabe mehanske lastnosti (obstojnost prevleke med izpostavljenostjo v realnem okolju), ki so posledica slabe adhezije modificiranih nanodelcev silicijevega dioksida na nanesene površine.

Zaradi tvorjene plasti so mehanske lastnosti močno izboljšane. Podlaga postane močno povezana s spodnjo plastjo, po drugi strani pa se nanodelci silicijevega dioksida le delno vgradijo v spodnji film, tako da lahko učinkovito izkazujejo hidrofobne lastnosti.<sup>15</sup> To pomanjkljivost je mogoče zmanjšati z dodajanjem nanodelcev silicijevega dioksida v matriko prevleke, kot je hibridna sol-gel prevleka.<sup>16,17</sup>

Hibridni sol-gel premaz združuje funkcionalne lastnosti organskih in anorganskih materialov. Na primer, uporaba anorganske mreže, oblikovane iz anorganskih silanov, kot je tetraetoksi ortosilikat (TEOS), je omejena zaradi nizke prožnosti in visoke temperature strjevanja, posledično lahko tak material poči.<sup>18</sup> Te materiale je mogoče spremeniti z uvedbo organske komponente, ki je kovalentno povezana z mrežo. To je mogoče doseči z različnimi organsko modificiranimi silani, saj njihova organska komponenta vnaša fleksibilnost oblikovane mreže in modulira kemijske ali mehanske lastnosti. Na primer, običajno uporabljen organski prekurzor je 3-(trimetoksisilil)propil-metakrilat (MAPTMS), ki vsebuje akrilatno funkcionalno skupino.<sup>19–22</sup> Poleg tega se lahko zaradi prisotnosti funkcionala dodatno kopolimerizira z drugimi organskimi monomeri, kot je metil metakrilat (MMA).<sup>22–25</sup> Vsi reagenti so cenovno ugodni in neškodljivi za okolje, in se uporabljajo za različne namene.

Zaradi prisotnosti silanolnih skupin imajo hibridni sol-geli odličen oprijem na različne podlage z OH skupinami na površini, kot so steklo in površine aluminijevih zlitin.

## 2. Cilji in hipoteze raziskave

Raziskovanje je bilo osredotočeno na pripravo superhidrofobnih nanodelcev  $\text{SiO}_2$ , modificiranih z alkil ali perfluoroalkil silani, pripravljenih s sol-gel postopkom nanodelcev silicijevega dioksida (ND- $\text{SiO}_2$ ). Oprijem nanodelcev bo izboljšan s hibridno sol-gel prevleko.

Glavni cilji raziskave so:

- Karakterizacija sinteze nanodelcev silicijevega dioksida (ND- $\text{SiO}_2$ ) s Stöberjevim postopkom,
- površinsko modificiranje ND- $\text{SiO}_2$  z uporabo alkil (AS) in perfluoro alkil silanov (FAS),
- razlikovati med alkilnimi (AS) in fluoroalkilnimi verigami (FAS) z merjenjem kontaktnega kota,
- karakterizacija nanodelcev z uporabo vrstičnega elektronskega mikroskopa (SEM),
- karakterizacija hibridne sol-gel prevleke z uporabo vrstičnega elektronskega mikroskopa (SEM),
- izboljšati oprijem ND- $\text{SiO}_2$  z dodajanjem hibridne sol-gel prevleke,
- testiranje oprijema nanesenega filma na steklene in aluminijaste površine in
- povečanje protikorozijskih lastnosti z nanašanjem teh prevlek na AA2024-T3 in testiranjem v raztopini NaCl.

Na podlagi predlaganih ciljev so bile postavljene naslednje hipoteze:

1. Produkt optimizirane sinteze bo silika  $\text{SiO}_2$  nano velikosti.
2. Po površinski modifikaciji z AS ali FAS bodo delci izkazovali superhidrofobnost in dober oprijem na stekleno površino.
3.  $\text{SiO}_2+\text{FAS}$  bo izkazoval manjšo omočljivost kot  $\text{SiO}_2+\text{AS}$ .
4. Superhidrofobna prevleka bo izboljšala protikorozijske lastnosti AA2024-T3.
5. Vključitev ND- $\text{SiO}_2$  v hibridni sol-gel bo povečala oprijem na površino aluminija.

### 3. Pregled literature

V zadnjih nekaj letih je bil razvoj superhidrofobnih premazov (SHC) zelo intenziven zaradi njihove široke uporabe v različnih sektorjih.<sup>4,11</sup> Vendar pa je razvoj SHS v realnem svetu omejen zaradi različnih izzivov. Glavna težava je ohranjanje in zagotavljanje trdnosti in stabilnosti površine, ko so premazi izpostavljeni težkim okoljskim razmeram.<sup>26</sup> Za nekatere aplikacije lahko postane izv združiti superhidrofobnost in površinsko funkcionalnost hkrati.<sup>4</sup> Poleg tega so predhodne sestavine, potrebne za proizvodnjo superhidrofobne prevleke, lahko drage.<sup>27</sup>

Najpogosteji pristopi za sintezo superhidrofobnih površin na različnih substratih vključujejo jedkanje, lasersko ablacijsko in anodizacijo. Toda obdelava površine z omenjenimi tehnikami lahko poškodovanje površino obdelovalne podlage, pogosto pa je tudi težaven nanos na večje dele, zato je omejena uporaba za komercialne aplikacije. Nasprotno, pa je prevleke z nanodelci z nizko površinsko energijo mogoče nanesti neposredno na kovine, ne da bi pri tem poškodovali površino. Dokazano je, da je obstojnost prevleke odvisna od odpornosti proti obrabi mikronano struktur in adhezijske odvisna od nanesenih nanodelcev na podlago. Nanodelci silicijevega dioksida so dobro poznani gradnik materialov za superhidrofobne prevleke zaradi njihove množične uporabe (npr. kot korozija zaščita)<sup>2,28,29</sup> in številnih prednosti materiala za povečanje hrupavosti na nano-metrski skali v prevlekah, ki izkazujejo superhidrofobnost.<sup>18</sup> Poleg tega jih je mogoče enostavno modificirati z različnimi sredstvi za površinsko funkcionalizacijo.<sup>13,14</sup> Nedavno so poročali, da je mogoče superhidrofobno površino oblikovati z različnimi delci različnih velikosti, da se dosežejo vrhunske stabilne superhidrofobne prevleke.<sup>1-3</sup> Vendar pa so poročali o pripravi proti obrabi odpornega SHC na aluminijevi zlitini 2024-T3 in o učinkih modifikacije površine nanodelcev z alkil in perfluoroalkil silani na lastnosti in mehanske lastnosti niso poročali.

Postopek sol-gel se pogosto uporablja pri pripravi teh hibridov za pridobivanje materialov visoke čistosti in homogenosti.<sup>28</sup> S kombiniranjem organske polimerne faze (PMMA) in anorganske faze (silike) nastanejo hibridi s prilagojenimi kombinacijami trdote anorganske faze in fleksibilnostjo polimera.<sup>22,31</sup>

V zadnjem destletju so bile objavljene študije različnih prevlek iz silika-siloksanskega poli(metil metakrilata) (PMMA), pripravljenih pod različnimi pogoji sinteze, ki se razlikujejo v razmerju MMA/MAPTMS, razmerju med etanolom in vodo v anorganski fazi.<sup>22–24,30–33</sup> PMMA prevleke so bile nanesene na različne podlage in uporabljene kot barierna korozjska zaščita aluminijevih zlitin.<sup>24,33,35</sup>

Nedavne študije strukture sistema PMMA-silika so pokazale, da so verige PMMA kovalentno zamrežene in se lahko tudi močno vežejo na površino podlage zaradi tvorbe kovalentnih vezi med silanolnimi skupinami hibridnih in hidroksidnih vrst na prevleki/substratu vmesnik.<sup>24,34,35</sup>

Če povzamemo, je novost predlagane ideje izboljšanje procesa sinteze ND-SiO<sub>2</sub>, modifikacija površine in izboljšana adhezija z vključitvijo nanodelcev v hibridno sol-gel prevleko. Sinteza bo temeljila na komercialno dostopnih reagentih. Optimiziranje vseh parametrov sinteze s spektroskopijo v realnem času in površinsko karakterizacijo bo raziskalo vplive delcev na hidrofobnost, adhezijo in korozjske lastnosti aluminijeve zlitine 2024-T3.

## 4. Teorija

### 4.1. Superhidrofobnost

Superhidrofobnost je pojav, pri katerem vodne kapljice na površini materiala oblikujejo skoraj popolno kroglico s kontaktnim kotom nad  $150^\circ$  in drsnim kotom nižjim od  $10^\circ$ . Ta lastnost omogoča, da voda zlahka drsi s površine, ne da bi jo zmočila.

#### 4.1.1 Superhidrofobnost v naravi

Opazimo lahko, da se voda z listov nekateri rastlin kotali v kapljicah brez, da bi omočila površino listov, najbolj znan primer tega je seveda na listih svetega lotusa (*Nelumbo nucifera*), zaradi česar poznamo superhidrofobnost tudi pod imenom "lotusov efekt". Ta pojav je precej pogost v svetu rastlin, na primer pri poljščinah, vključno z družino kapusnic (*brassica*), vrtnim grahom (*Pisum sativum*) in tarom (*Colocasia esculenta*) ter okrasnih rastlinah, vključno s navadnim trpotcom (*Alchemilla Vulgaris*) in Lupino (*Lupinus*). Listi dosežejo ta učinek z hidrofobnimi voski ter z uporabo mikro- in nanostruktur za povečanje učinka površinske kemije. Ta pojav pa je prisoten tudi med živalmi na primer na očeh komarjev, krilih žuželk in koži morskih psov.



Slika 1. Kaplje na listu lokvanja

Vir: <https://bit.ly/3wpQS0m>

#### 4.1.2 Površinska napetost

Superhidrofobnost temelji na konceptu površinske napetosti, ki je posledica interakcij med kapljevinou (vodo) in okoljem. Na površini kapljevine molekule doživljajo manjše število medmolekulskih interakcij (van der Waalsovih sil) v primerjavi z molekulami v notranjosti. Nastala razlika med interakcijskimi energijami se kaže kot površinska napetost ( $N/m$ ),  $\gamma_{LA}$ ; sila, ki stremi k zmanjšanju površine kapljevine. Zato, ko lahko kapljevina prosto prilagaja svojo obliko, to storí tako, da zmanjša svojo površinsko prosto energijo, kar doseže z zmanjšanjem svoje površine s tvorjenjem krogle, ki je oblika z najmanjšo površino.

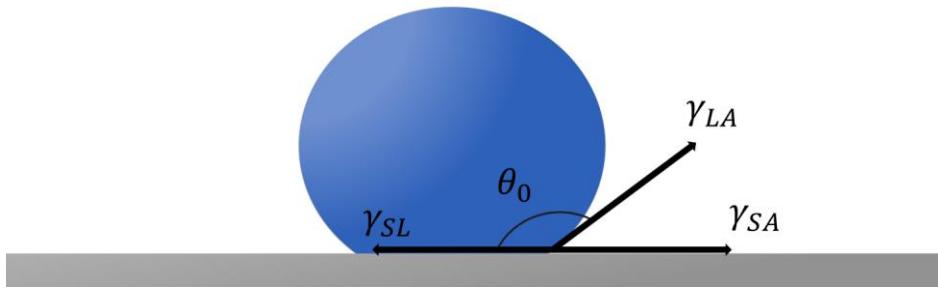
Vendar večina kapljic vode, ki jih vidimo v naravi, ne obstaja v sferičnih oblikah. Večje kapljice in kapljice, ki se dotikajo površin, so deformirane zaradi gravitacije in zaradi interakcije med vodo in trdno snovjo. V primeru, da so trdne snovi in kaplevine v neposrednem stiku druga z drugo, bo površinska energija nižja v primerjavi s situacijo, v kateri sta ti dve ločeni. Razmerje med površinsko energijo in adhezijskim delom je prikazano v enačbi (1).

$$W_{SL} = \gamma_{SA} + \gamma_{LA} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

V tej enačbi je  $W_{SL}$  adhezijsko delo na enoto površine (delo, ki je potrebno za ločitev enote površine med kaplevino in materialom),  $\gamma_{SA}$  predstavlja površinsko prosto energijo med materialom in zrakom,  $\gamma_{LA}$  je površinska napetost, predstavlja kohezijske sile znotraj kaplevine, in  $\gamma_{SL}$  je prosta površinska energija med kaplevino in materialom, ki predstavlja adhezijske sile.

Oblika vodne kapljice je določena z razmerjem med  $\gamma_{SA}$  in  $\gamma_{SL} + \gamma_{LA}$ . Če je  $\gamma_{SA}$  večji od  $\gamma_{SL} + \gamma_{LA}$  ( $\gamma_{SA} > \gamma_{SL} + \gamma_{LA}$ ), bo kaplevina na površini tvorila film, v tem primeru je površina hidrofilna (kontaktni kot je  $0^\circ$ ). Če je  $\gamma_{SL} + \gamma_{LA}$  večji od  $\gamma_{SA}$  ( $\gamma_{SA} < \gamma_{SL} + \gamma_{LA}$ ), bo kontaktni kot večji od  $0^\circ$ .

Youngova enačba (2) določa razmerje med kontaktnim kotom, površinsko napetostjo, medfazno napetostjo med kaplevino in materialom ter površinsko prosto energijo trdne snovi. Z njim lahko predvidimo kontaktni kot na popolnoma ravni površini, Slika 2.



Slika 2. Ilustracija vodne kapljice na trdni, popolnoma ravni površini.

$$\cos(\theta_0) = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}} \quad (2)$$

#### 4.1.3 Hrapavost in nizka prosta površinska energija

Površinska energija, ki je energija, potrebna za ustvarjanje enote površine materiala, igra eno od ključnih vlog pri določanju interakcij med materialom in kapljevino. Materiali z nizko površinsko prosto energijo povzročajo manjše adhezijske sile s kapljevino, kot je voda. Če prevladujejo kohezijske sile (med molekulami kapljevine), v primerjavi z adhezijskimi, kapljevina ne omoči materiala in zmanjša stik s površino, kar rezultira v oblikovanju kapljic z visokim kontaktnim kotom. A z modificiranjem površinske kemije materiala je za vodo, na ravnih površinah, realistično dosegljiv kot verjetno manjši kot  $120^\circ$ , tak kot ga najdemo na določenih fluoropolimerih, kot je PTFE (Teflon®). Za doseganje superhidrofobnosti se zato ne moremo zanašati samo na modifikacijo kemijskih lastnosti materiala, temveč potrebujemo tudi spremeniti topografijo površine.

Ustrezna prilagoditev topografije površine, kot je dodajanje mikro- in nanostruktur, je ključna za nadgradnjo hidrofobnih lastnosti v superhidrofobnost. Te strukture delujejo kot fizična pregrada, ki zmanjšuje neposreden stik med vodo in materialom, kar povzroči učinkovitejše odbijanje vodnih kapljic. S tem, ko se kapljice vode dvignejo nad površino na mikroskopskih stebrih ali teksturah, se poveča zračni sloj pod kapljico, kar še dodatno zmanjšuje adhezijske sile in omogoča, da kapljice zlahka zdrsnejo s površine.

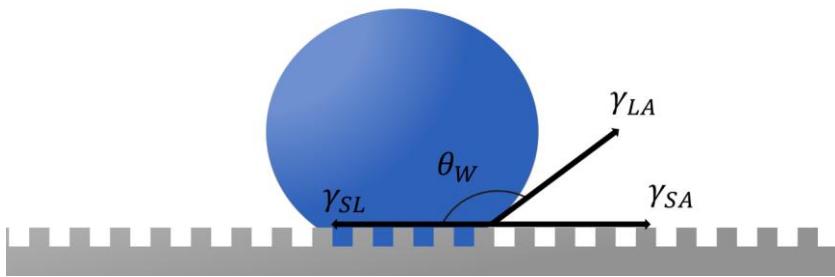
Za doseganje superhidrofobnosti je ključno kombinirati kemijsko modifikacijo, ki zniža površinsko energijo, z ustrezno oblikovano topografijo površine. Ta kombinacija izboljša odbijanje vode s površine, kar vodi do izjemnih hidrofobnih lastnosti, omogoča pa tudi, da kapljice vode zlahka zdrsnejo s površine, kar zagotavlja učinkovito samočiščenje.

##### 4.1.3.1 Superhidrofobnost na grobih površinah

Na hrapavi površini lahko pojavita dva skrajna primera: prva možnost je, da je kapljevina popolnoma v stiku z hrapavo površino (primer Wenzel), s čimer se poveča medfazna kontaktna površina med kapljevino in materialom. Druga možnost je, da je kapljevina v stiku samo z vrhovi površinske hrapavosti, kar ustvarja trifazni vmesnik zrak-trdnal snov-kapljevina (primer Cassie-Baxter). Modela Wenzel in Cassie-Baxter lahko pravilno obravnavata hrapavost površine, medtem ko definirata razmerje med kontaktnim kotom in superhidrofobnostjo.

#### 4.1.3.2. Wenzelova enačba

V Wenzelovi enačbi (3) faktor hrapavosti, označen z  $r$ , pomnoži učinek površinske energije, kar je izraženo s kosinusom kontaktnega kota na gladki površini,  $\cos\theta_0$ . To pomeni, da lahko že majhne spremembe v osnovnem kontaktnem kotu  $\theta_0$  povzročijo velike spremembe v Wenzelovem kontaktnem kotu  $\theta_w$ , pod predpostavko, da med kapljivo in trdno snovjo obstaja popoln stik, Slika 3. Ključnega pomena je vrednost  $\theta_0$  pri  $90^\circ$ , kjer sprememba vrednosti kosinusa  $\cos\theta_0$  preide iz pozitivne v negativno. Če je  $\theta_0$  manjši od  $90^\circ$ , povečanje hrapavosti  $r$  vodi do zmanjšanja Wenzelovega kontaktnega kota, bližajoč se  $0^\circ$ . Nasprotno, če je  $\theta_0$  večji od  $90^\circ$ , povečanje hrapavosti  $r$  povzroči povečanje Wenzelovega kontaktnega kota proti  $180^\circ$ . Tako Wenzelova enačba poudarja, kako hrapavost površine lahko amplificira nagnjenost površine k temu, da bodisi bolje omoči ali pa postane bolj odporna proti omočenju.

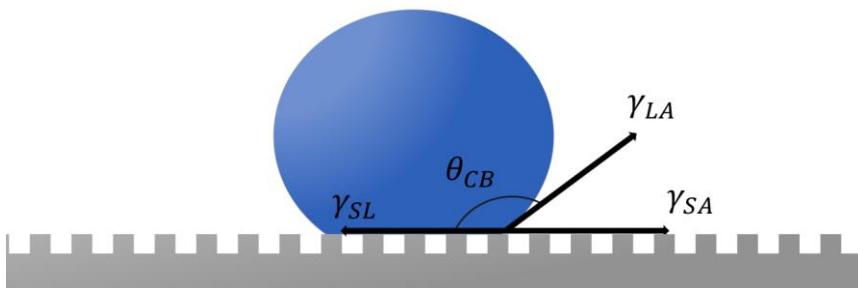


Slika 3. Ilustracija vodne kapljice na trdni površini na grobi površini.

$$\cos(\theta_w) = r \cos(\theta_0) = r \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}} \quad (3)$$

#### 4.1.3.3. Cassie-Baxterjeva enačba

V nasprotju s primerom Wenzel v Cassie-Baxterjevi enačbi majhne spremembe  $\theta_0$  postanejo manjše spremembe  $\theta_{CB}$ , čeprav je absolutna vrednost  $\theta_{CB}$  večja od  $\theta_0$ . Medtem ko je površina topografsko strukturirana in lahko celo rečemo, da je hrapava, faktor hrapavosti  $r$  ne vstopi neposredno v formulo Cassie–Baxter (4), Slika 4. Hrapavost je posredno pomembna, ker je ravnovesje med hrapavostjo in frakcija trdne površine določa prag kontaktnega kota Youngove enačbe, pri katerem postane Cassie–Baxterjevo stanje energijsko bolj stabilno.



Slika 4. Ilustracija vodne kapljice na trdni površini na grobi površini.

$$\cos(\theta_{CB}) = f_s \cos(\theta_0) - (1-f_s) = f_s \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}} - (1-f_s) \quad (4)$$

#### 4.1.3.4. Drsni kot na superhidrofobni površini

Drsni kot na superhidrofobni površini je merilo, ki opisuje, pri katerem naklonu kapljica vode začne drseti ali se valjati po površini. Ta parameter je ključen za razumevanje praktične uporabnosti superhidrofobnih materialov, saj nižji drsni kot pomeni, da kapljice laže zdrsnejo s površine, kar prispeva k samočistilnim lastnostim materiala. Drsni kot neposredno odraža interakcijo med adhezijskimi in kohezijskimi silami na mikro- in nanoskopski ravni površinske topografije. Nizki drsni koti so posledica optimalne kombinacije nizke površinske proste energije in specifične strukture površine, ki zmanjšuje adhezijski oprijem med kapljico in površino in s tem omogoča kapljicam, da se prosto premikajo ter učinkovito odstranjujejo umazanijo ali druge delce.

V Cassie-Baxterjevem modelu kapljice sedijo na vrhovih mikrostrukturnih nepravilnosti površine, pri čemer se med kapljico in površino oblikujejo zračni žepki. To stanje vodi do zelo nizkih drsnih kotov zaradi minimalnega stika med kapljico in površino, kar omogoča enostavno drsenje kapljic in zato boljšo samočistilnost. Po drugi strani Wenzelov model opisuje situacijo, kjer kapljica popolnoma prepoji hrapavost površine, kar lahko povzroči večji drsni kot zaradi povečanega stika med kapljico in površino.



#### 4.1.4. Lastnosti superhidrofobnih površin in njihova uporaba

##### 4.1.4.1. Samočistilnost

Zaradi svoje superhidrofobnosti se na takih površinah voda in druga umazanija ne morejo zadrževati, ampak se enostavno odbijajo. To omogoča samočiščenje površin, saj dež ali samo izpostavljanje vlagi lahko odplakne umazanijo in ostanke s površine. Primeri iz vsakdanjega življenja so: voskanje vetrobranskega stekla za izboljšanje vidljivosti med vožnjo v dežju, samočistilne barve in premazi, ki izkoriščajo superhidrofobne lastnosti, da zmanjšajo oprijem umazanije in olajšajo čiščenje površin z dežjem ali vodo ter pametni telefoni z oleofobnimi prevlekami, ki olajšajo čiščenje zaslona.

##### 4.1.4.2. Protikorozijske lastnosti

Superhidrofobne površine lahko delujejo tudi kot zaščita pred korozijo. Ko voda ne ostane na površini, se zmanjša možnost, da bi se kovinske površine izpostavljale vlagi, kar lahko prispeva k nastanku korozije. Poleg tega lahko dodatne zaščitne plasti, nanesene na superhidrofobne površine, dodatno izboljšajo njihovo odpornost proti koroziji.

## 4.2. Protikorozijske površine

Korozija je naraven proces, ki ga je težko preprečiti. Dejavniki, ki vplivajo na korozijo, so vлага, temperatura, prisotnost jedkega medija, oksidativnih plinov (kisika), bakterij, mikroorganizmov itd.

##### 4.2.1. Korozija in tipi korozije

Korozija je glavni uničevalni proces kovin in kovinskih zlitin. Zaradi korozije pride do uničenja površine materiala, sam material pa postane neuporaben in bolj izpostavljen naravnim vplivom.

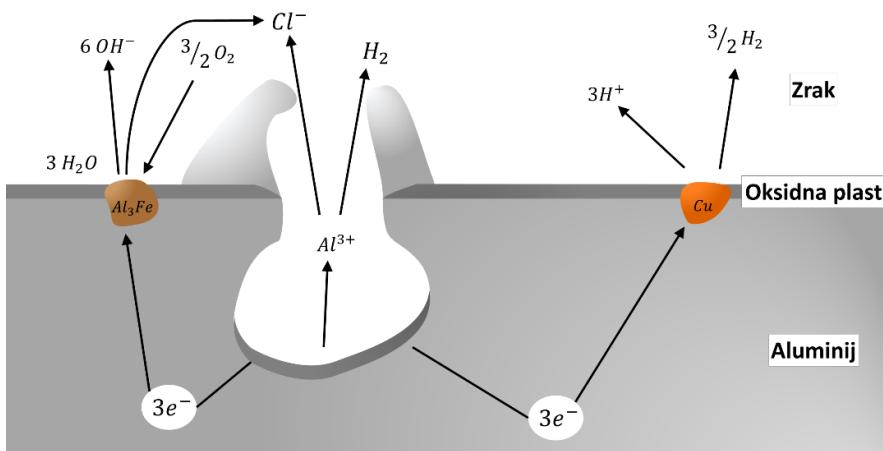
Na aluminijevih zlitinah se lahko pojavi več vrst korozije. Najpogostejši sta splošna korozija in lokalna korozija.

##### 4.2.1.1. Splošna korozija

Splošna korozija vpliva na celotno površino sredstva. Lahko je v obliki bolj ali manj enotne izgube površinskega materiala, ki zajema celotno kovinsko površino. Ker je splošna korozija predvidljiva, ozdravljiva in jo je enostavno odkriti, se na splošno šteje za manj zahrbtno od obeh splošnih vrst korozije.

#### 4.2.1.2. Lokalna korozija

Zlitine so najbolj nagnjene k lokalni koroziji, kot sta luknjičasta in galvanska korozija, ki nastaneta pri stiku različnih kovin. Posledično je lokalna korozija posledica elektrokemičnega mehanizma na površini zaradi različnih lokalnih korozijskih potencialov, Slika 5. Razlika je posledica katodnih ali anodnih intermetalikov, kot so  $\text{Al}_3\text{Fe}$ ,  $\text{Al}_2\text{Cu}$  ali  $\text{ZnMg}_2$  v zlitini, lahko pa je tudi posledica okoljskih vplivov, kot so razlike v pH ali koncentraciji kisika.



Slika 5. Shematski prikaz lokalne korozije na aluminijasti (pasivirani) površini. Puščice označujejo elektrokemijske reakcije, ki potekajo v aluminiju in na površini med potopitvijo v raztopini, ki vsebuje  $\text{Cl}^-$  ione.

#### 4.2.2. Učinek kovinskih vključkov v aluminijevih zlzinah

Kovinski vključki imajo pogosto različne redoks potenciale, ki so bolj katodni ali anodni v primerjavi z aluminijevim potencialom. Posledično nastanejo mikro galvanski členi, ki vplivajo na proces korozije. Prisotnost bakra vpliva na topnost aluminija in mehanske lastnosti med zorenjem, vendar imajo zlitine, ki vsebujejo baker, nižjo odpornost proti koroziji. Oznaka T3 pomeni toplotno obdelano talino, ki je bila tudi hladno obdelana in zanjela v stabilnem okolju.

Ko površino pasiviramo, na notranji strani nastane tanek, bolj enoten sloj, zunanjega stran pa je porozna. Kovinski vključki tudi poslabšajo pasivizacijo (oksidno plast) površine. V tem primeru nastane samo porozna oksidna plast, ki je zaradi heterogenosti površine tanjša tam, kjer so kovinski vključki. Korozivna snov prodre v pore in doseže kovinske vključke. Območje neposredno okoli vključkov predstavljajo področje možnosti začetka korozije.

### 4.3. Hibridne sol-gel prevleke

Sol-gel postopek je kemijska metoda priprave nanokristalnih ali nanometrskih amorfnih materialov. S tem dobro uveljavljenim postopkom je mogoče pripraviti anorganske materiale in anorgansko-organske (hibridne) polimere ali nanokompozite v (nano)delce, prevleke, vlakna ali porozne materiale.

Hibridne prevleke v določeni meri združujejo funkcionalne lastnosti organskih in anorganskih materialov, saj so sintezne poti lahko zelo različne. Eden pogosto uporabljenih organskih monomerov je MMA, ki je nizkocenovni, netoksičen, transparenten in brezbarven reagent, ki se običajno uporablja pri sintezi materialov za različne namene, od optičnih leč do zaščitnih prevlek in kot alternativa steklu (pleksi steklo - PMMA). Zaradi prisotnosti silanolnih (Si–OH) skupin, ki izvirajo iz organsko modificiranih silicijevih alkoksidov (silanov) (kot je MAPTMS) in anorganskih silicijevih alkoksidov (kot je TEOS), imajo hibridni materiali dober oprijem na različne podlage, ki imajo na površini OH skupine.

Na splošno postopek kopolimerizacije pri sintezi temelji na reakciji med akrilatno skupino organskega monomera in organsko modificiranim silicijevim alkoksidom, ki vsebuje alkilni rep z akrilatno funkcionalno skupino, ki tvori mrežo v prisotnosti spojilnega sredstva. V prisotnosti vode z nizko pH vrednostjo pride tudi do hidroliznih/kondenzacijskih reakcij skupin silicijevega alkoksida, ki tvorijo Si–O–Si (siloksansko) mrežo. Znano je, da so dobro nadzorovani pogoji kopolimerizacije ključni za pridobitev polimera z želenimi lastnostmi. Kopolimerizacijo lahko stimuliramo z različnimi iniciatorji; najpogosteje uporabljeni so prostoradikalni polimerizacijski iniciatorji, ki dajejo visoko stopnjo pretvorbe C=C, kot je benzoil peroksid (BPO) kot termični iniciator co-polimerizacije.

## 5. Eksperiment

### 5.1. Kemikalije in material

#### 5.1.1. Kemikalije

- Tetraetil ortosilikat ( $\geq 99,0\%$ , Sigma-Aldrich)
- Raztopina amonijaka (25 %, Emsure)
- 2-propanol ( $\geq 99,8\%$ , Honeywell)
- N-oktiltrimetoksisilan (95 %, Fluorochem)
- 1H,1H,2H,2H-perfluorooktiltrimetoksisilan (95 %, Fluorochem)
- Metil metakrilat (99 %, Sigma-Aldrich)
- 3-(trimetoksisilil)propil metakrilat (98 %, Sigma-Aldrich)
- Benzoil peroksid (s 25 % H<sub>2</sub>O, Merck Millipore)
- Tetrahidrofuran ( $\geq 99,9\%$ , Sigma-Aldrich)
- Etanol (absolutni za analizo, Sigma-Aldrich)

#### 5.1.2 . Material

##### 5.1.2.1. Steklene plošče

- borosilikatno steklo, dimenzija: 26 × 76 mm, debelina: 1,1 mm, proizvajalec: DeltaLab

##### 5.1.2.2. Aluminijeva zlitina 2024-T3

Standardna sestava zlitine AA2024-T3, podana v masnih odstotkih (mas.%), vsebuje poleg aluminija še naslednje kovinske vključke: Cu = 3,8-4,9; Mg = 1,2-1,8 %; Si = 0,50 %; Fe = 0,50 %; Mn = 0,3-0,9 %; Zn = 0,25 % in 0,4 % drugih kovin v sledovih.

## 5.2. Priprava vzorcev

### 5.2.1. Steklene plošče

Površino steklene plošče smo sprali z etanolom, da smo odstranili morebitne organske vsebnosti, in posušili s curkom kompresiranega dušika.

### 5.2.2. Aluminijeva zlitina

Površino zlitine smo mehansko brusili z brusilnim/polirnim strojem (LaboSystem, LaboPol-20, Struers, Cleveland, OH, ZDA). Površino smo zbrusili z brusnimi papirji iz silicijevega karbida granulacije 1200, 2400 in 4000 (Struers, Cleveland, OH, ZDA), da smo dobili gladko površino. Nato smo vzorce ultrazvočno čistili v etanolu 5 minut (Elma ultrazvočna kopel Elmasonic S10H), da smo odstranili ostanke brušenja, sprali z etanolom in na koncu posušili s curkom kompresiranega dušika.

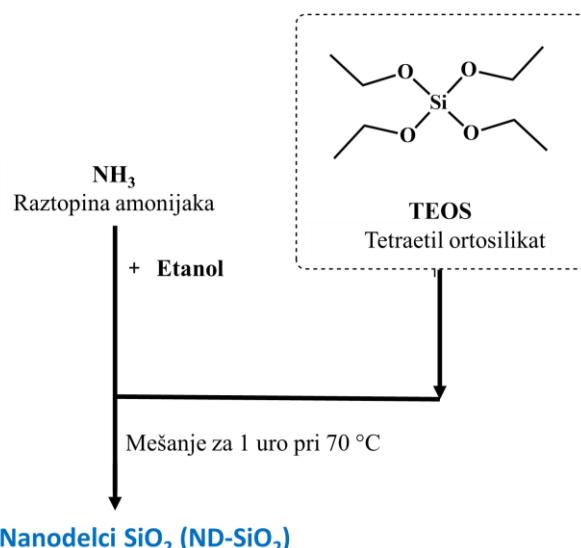
## 5.3 . Sinteza in nanašanje prevleke

### 5.3.1. Sinteza nanodelcev in modifikacija njihove površine

Nanodelci silicijevega dioksida ( $\text{ND-SiO}_2$ ) so bili pripravljeni z dvostopenjsko hidrolizno reakcijo tetraetilortosilikata (TEOS) in modifikacijo površine z organsko modificiranim silanom, ki vsebuje alkilno (C–H) ali perfluoro (C–F) verigo.

#### 5.3.1.1. Sinteza nanodelcev silicijevega dioksida ( $\text{ND-SiO}_2$ )

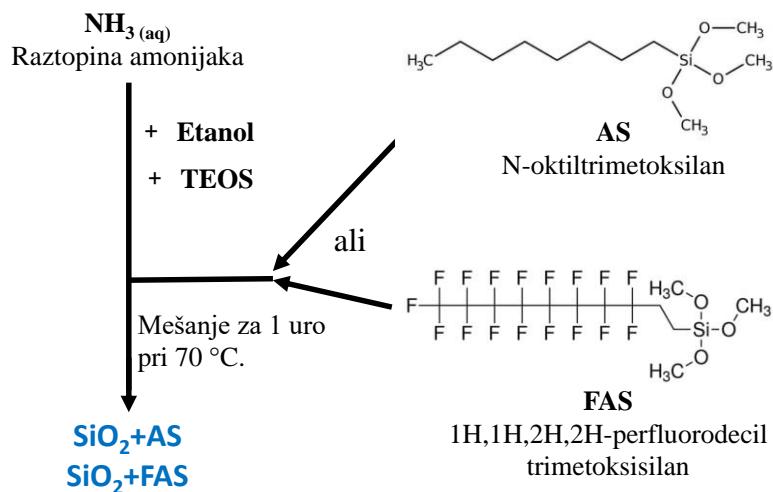
3 mL  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  smo zmešali s 50 mL etanola in mešali pri  $60^\circ\text{C}$  30 minut, Slika 6. Nato smo v mešanico po kapljicah dodali 3 mL TEOS in nadaljevali 1 uro z mešanjem.<sup>34</sup> Končno raztopino smo rotavapirali, da smo odstranili topilo s čimer smo dobili prah  $\text{SiO}_2$  nanodelcev.



Slika 6. Diagram poteka priprave ND-SiO<sub>2</sub> po Stöberjevem enostopenjskem postopku.

### 5.3.1.2 Modifikacija ND-jev

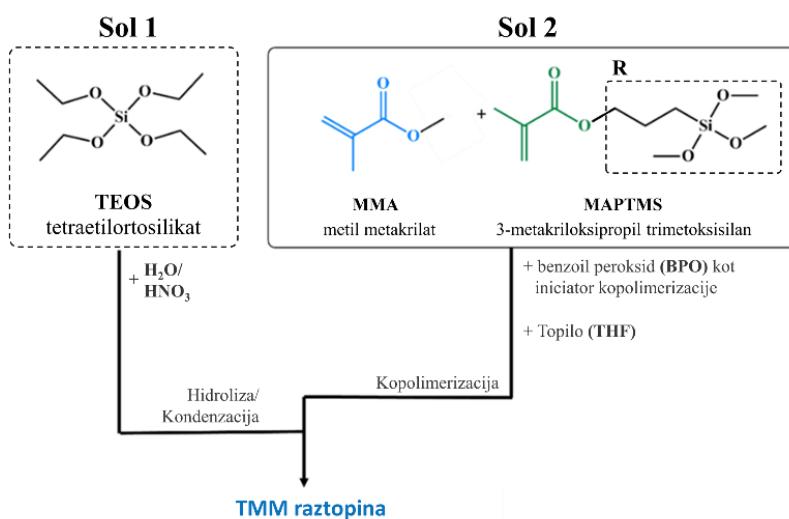
ND-SiO<sub>2</sub> so bili ultrazvočno dispergirani v mešanici etanola in 2-propanola (1: 1, v/v) pri koncentraciji 7,5 mg/mL pri sobni temperaturi z uporabo ultrazvoka Elmasonic S 40 20 minut.<sup>12</sup> Nato smo v suspenzijo dodali AS (0,5 mas. %), TEOS (0,1 mas. %) in NH<sub>3</sub> (aq) (20 mas. %), Slika 7. Nazadnje smo jih mešali 4 ure, da popolnoma hidrolizira TEOS in AS, pri čemer nastane SiO<sub>2</sub>+AS. Namesto AS so bili uporabljeni drugi perfluoroorgansko modificirani silani, kot je FAS, Slika 7.



Slika 7. Diagram poteka modifikacije površine ND-SiO<sub>2</sub> z uporabo alkilsilana (AS) in perfluoroalkilsilana (FAS).

### 5.3.2. Sinteza hibridne sol-gel prevleke

Organsko-anorganske (hibridne) sol-gel raztopine smo sintetizirali s združitvijo dveh ločeno pripravljenih raztopin: hidroliziranega/kondenziranega TEOS (silicijev dioksid, Sol 1) in kopolimeriziranega MMA/MAPTMS sola v THF (Sol 2). Molsko razmerje uporabljenih reagentov je bilo: TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O:MMA:MAPTMS:BPO:THF = 2:5,3:10,5:8:1:0,08:53.<sup>24,25,33</sup> Nakisana voda z dušikovo kislino (H<sub>2</sub>O/H<sup>+</sup>) je imela pH = 1. Sol 1 smo pripravili v ločeni zaprti bučki med dodajanjem po kapljicah etanola in H<sub>2</sub>O/H<sup>+</sup> v TEOS, ki mu je sledilo z mešanjem 30 minut pri sobni temperaturi. Postopek radikalne kopolimerizacije je bil izveden med MMA in MAPTMS v prisotnosti BPO in THF. Raztopino smo intenzivno mešali z magnetnim mešalom. V zadnjem koraku smo med intenzivnim mešanjem Sol 1 po kapljicah dodali Solu 2. Pripravljeno raztopino smo nadalje mešali 1 uro pri sobni temperaturi, da smo dobili končno sol-gel raztopino, Slika 8.



Slika 8. Potek priprave sol-gel raztopine sola TMM z združitvijo dveh ločeno pripravljenih solov (Sol 1) in (Sol 2).

### 5.3.3. Nanašanje prevlek

Uporabljenih je bilo več načinov nanosa.

- a) Raztopino smo razpršili neposredno na površino vzorca z razdalje 10 cm z ročnim pršilom.
- b) Prevleke so bile nanesene na površino z metodo potapljanja. Vzorci so bili pritrjeni na držalo naprave za potapljanje in potopljeni v stekleno čašo z raztopino za nanos. Hitrosti potopitve in izvleka sta bili nastavljeni na 14 mm/min. Vzorec smo za 3 s potopili v raztopino. Prevleka je bil nanesena enkrat. Po nanosu so bili prevlečeni vzorci termično utrjeni pri 180°C 1 uro, da je nastala končna prevleka, pripravljena za nadaljnjo karakterizacijo.
- c) Najprej je bil hibridni sol-gel nanesen s tehniko potapljanja. Nato so modificirane nanodelce silicijevega dioksida, raztopljeni v tetrahidrofuranu (THF), razpršili na predhodno naneseno prevleko. Na koncu smo prevlečene podlage termično obdelali pri 180°C/3 ure.

## 5.4. Optimizacija sinteze in karakterizacija prevleke

### 5.4.1. Vrstični elektronski mikroskop

Morfologijo ND-SiO<sub>2</sub>, hibridnih sol-gel prevlek, nanesenih na AA2024-T3, smo analizirali z uporabo vrstičnega elektronskega mikroskopa (SEM) FEI HeliosNanolab 650, povezanega z energijsko disperzivnim rentgenskim spektrometrom (EDS) Oxford Instruments X-max SDD (50 mm<sup>2</sup>), ki je detektor s programsko opremo Aztec. SEM posneti so bili opravljeni z načinom sekundarnega elektronskega snemanja površine (SEI) pri energiji 5 kV. Mesta na vzorcu so bila analizirana z EDS pri energiji žarka 10 kV. Pred analizo je bila prevleka vrezana z diamantnim rezilom; debelino nanosa je bila določena s SEM analizo ob razi.

### 5.4.2. Meritve kontaktnih kotov omočljivosti

Meritve kontaktnega kota z vodo so bile izvedene pri sobni temperaturi s statično metodo sesile-drop na sistemu za merjenje kontaktnega kota Krüss FM40 EasyDrop. Na koncu brizge se je oblikovala majhna kapljica kapljevine (4 µL), ki smo jo previdno nanesli na testirano površino. Digitalne slike silhete kapljice so bile posnete s kamero visoke ločljivosti, kontaktni kot pa je bil določen z numeričnim prilagajanjem slike kapljice z uporabo povezane programske opreme za protokol za analizo oblike kapljice. Tukaj navedene vrednosti predstavljajo povprečje vsaj štirih meritev na različnih naključno izbranih območjih in so navedene kot povprečne vrednosti.

#### 5.4.3. Merjenje elektrokemijskih lastnosti

Korozijska učinkovitost brušene aluminijeve zlitine in zaščitene s s pripravljenimi prevlekami, je bila testirana pri potapljanju v 0,1 M raztopini NaCl. Raztopine smo pripravili z vodo Milli-Q Direct z upornostjo  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  pri  $25^\circ\text{C}$  (Millipore, Billerica, MA). Elektrokemične meritve so bile izvedene v trielektrodnih standardnih korozijskih celicah pri  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . Površina aluminija, ki je bila izpostavljena korodirajočim raztopinam, je bila  $1 \text{ cm}^2$  in je služila kot delovna elektroda. Kot referenčno elektrodo smo uporabili srebro/srebrov klorid ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , nasičen  $\text{KCl}$ ,  $E = 0,197 \text{ V}$  v primerjavi z referenčno vodikovo elektrodo). Grafitna palica je služila kot protielektroda. Elektrokemijski poskusi so bili izvedeni s potenciostatom/galvanostatom Autolab PGSTAT204M (Metrohm Autolab, Utrecht, Nizozemska) in nadzorovani s programsko opremo Nova 2.1. Meritve EIS so bile pridobljene v frekvenčnem območju od 100 kHz do 10 mHz s signalom 10 mV amplitude (rms). Pred merjenjem smo 1 uro merili potencial odprtga tokokroga (OCP). Meritve EIS so bile izvedene najprej po 1 uri potopitve.

#### 5.4.4. Merjenje mehanskih lastnosti

Komplet X-cross testerja za izvedbo standardnega prečnega testa razenja prevleke je bil uporabljen za testiranje adhezije prevlek TMM+ND-SiO<sub>2</sub>. Površino smo očistili morebitnih površinskih nečistoč in s posebnim orodjem (diamantne britvice) naredili zareze na površini vzorca s presekom na sredini. Nazadnje smo vzorčasto površino prekrili z lepilnim trakom # 810 ScotchMagic™, močno pritisnili na površino in trak počasi odlepili. Glede na število odstranjenih drobcev prevleke je bila opravljena ocena stopnja oprijema.

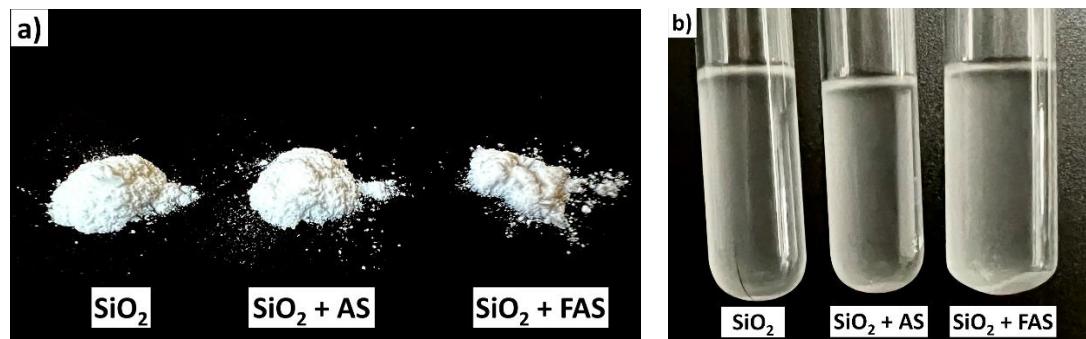
## 6. Rezultati in razprava

### 6.1. Sinteza nanodelcev silicijevega dioksida (ND-SiO<sub>2</sub>)

Sinteza nanodelcev je bila v skladu s prejšnjimi objavami.<sup>12,34</sup> Zato so glavni predstavljeni rezultati povezani s karakterizacijo nanodelcev.

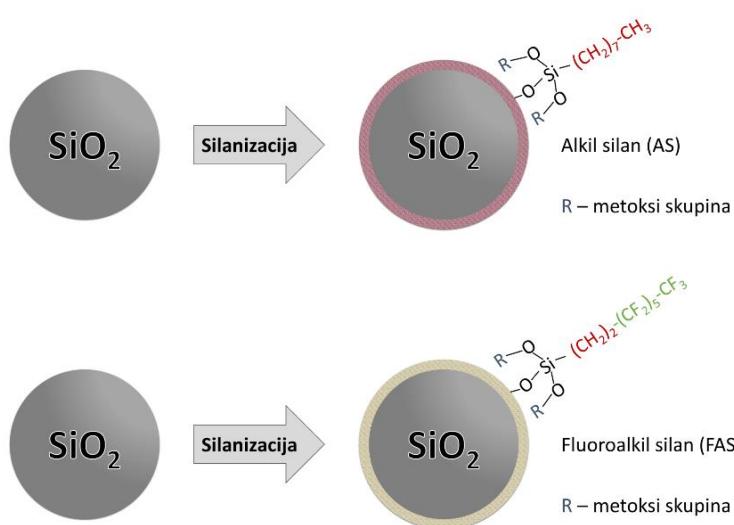
#### 6.1.1. Površinski videz sintetiziranih ND-SiO<sub>2</sub>

Slika 9a prikazuje videz površine nanodelcev SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>+AS in SiO<sub>2</sub>+FAS. Vsi pripravljeni ND-SiO<sub>2</sub> so bel prah. Slika 9b predstavlja disperzijo ND-SiO<sub>2</sub> v etanolu, ki tvori motno belo emulzijo.



Slika 9. a) Posnetek prahu nanodelcev SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>+AS, SiO<sub>2</sub>+FAS in b) njihove raztopine v etanolu.

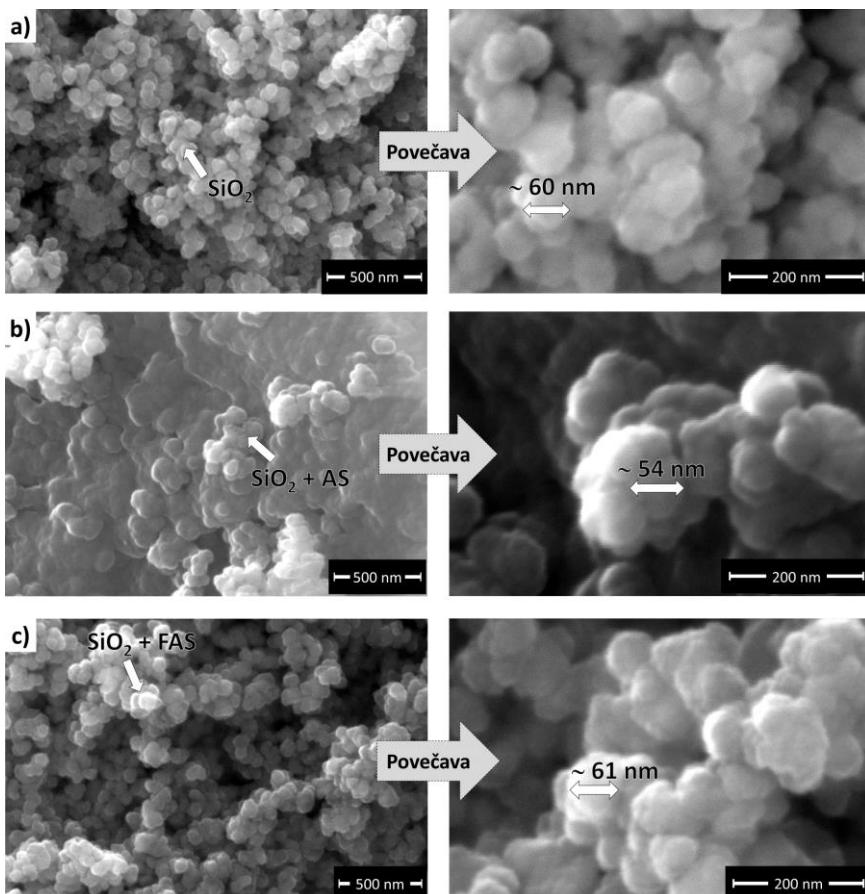
Slika 10 prikazuje shematsko predstavitev alkil ali perfluoroalkil silana ND-SiO<sub>2</sub>. Molekule so kovalentno povezane na površini ND-SiO<sub>2</sub>, pri čemer tvorijo vezi Si—O—Si, alkilne in perfluoroalkilne verige pa so usmerjene navzven.



Slika 10. Shematsko predstavljena površinska modifikacija ND-SiO<sub>2</sub> za pridobitev a) SiO<sub>2</sub>+AS in b) SiO<sub>2</sub>+FAS nanodelcev.

### 6.1.2. Površinska analiza sintetiziranega $\text{SiO}_2$ , $\text{SiO}_2+\text{AS}$ , $\text{SiO}_2+\text{FAS}$

Reprezentativne slike SEM (pri majhni in večji povečavi) nemodificiranih nanodelcev  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2+\text{AS}$  in  $\text{SiO}_2+\text{FAS}$  so prikazane na sliki 11.



Slika 11. SEM slike pri različnih povečavah a)  $\text{SiO}_2$ , b)  $\text{SiO}_2+\text{AS}$  in c)  $\text{SiO}_2+\text{FAS}$  nanodelcev.

$\text{SiO}_2$  so bili skoraj monodisperzni, sferični in homogeni. Izmerjeni premer je bil približno 60 nm, Slika 11.a). Profil EDS je pokazal vrhove Si in O z atomskima odstotkoma 32,3 in 67,7, Tabela 1. To je potrdilo sestavo  $\text{SiO}_2$ , kjer je atomsko razmerje 1:2.  $\text{SiO}_2+\text{AS}$  je pokazal manj razpršene nanodelce (tudi nekaj aglomeratov), kar je verjetno povezano z oblikovano lupino iz AS na nanodelcih  $\text{SiO}_2$ . Oplaščitev je nekoliko povečala velikost delcev na 65 nm.

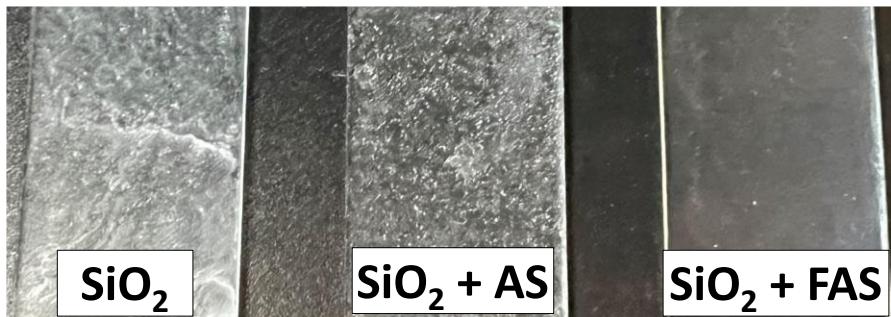
Po drugi strani pa so delci  $\text{SiO}_2+\text{FAS}$  ostali monodisperzni, sferični in homogeni. To je potrdilo bolje definirano lupino na površini nanodelcev. Vendar pa oplaščitev manj izrazita, ker je velikost nanodelcev ostala skoraj enaka. Poleg tega je to potrdilo visoko vsebnost F v oblikovanih nanodelcih  $\text{SiO}_2+\text{FAS}$ .

Tabela 1. EDS analiza sestav  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2+\text{AS}$  in  $\text{SiO}_2+\text{FAS}$  je podana v atomskih odstotkih (at.%).

	O	Si	F
$\text{SiO}_2$	67,7	32,3	/
$\text{SiO}_2+\text{AS}$	67,1	32,9	/
$\text{SiO}_2+\text{FAS}$	54,2	32,8	13,0

#### 6.1.3. Površinski videz $\text{SiO}_2$ , $\text{SiO}_2+\text{AS}$ , $\text{SiO}_2+\text{FAS}$ , nanešenih na površino stekla

Po nanašanju na steklene plošče je nastal tanek film. Slika 12. prikazuje ND- $\text{SiO}_2$  po nanosu na površino.

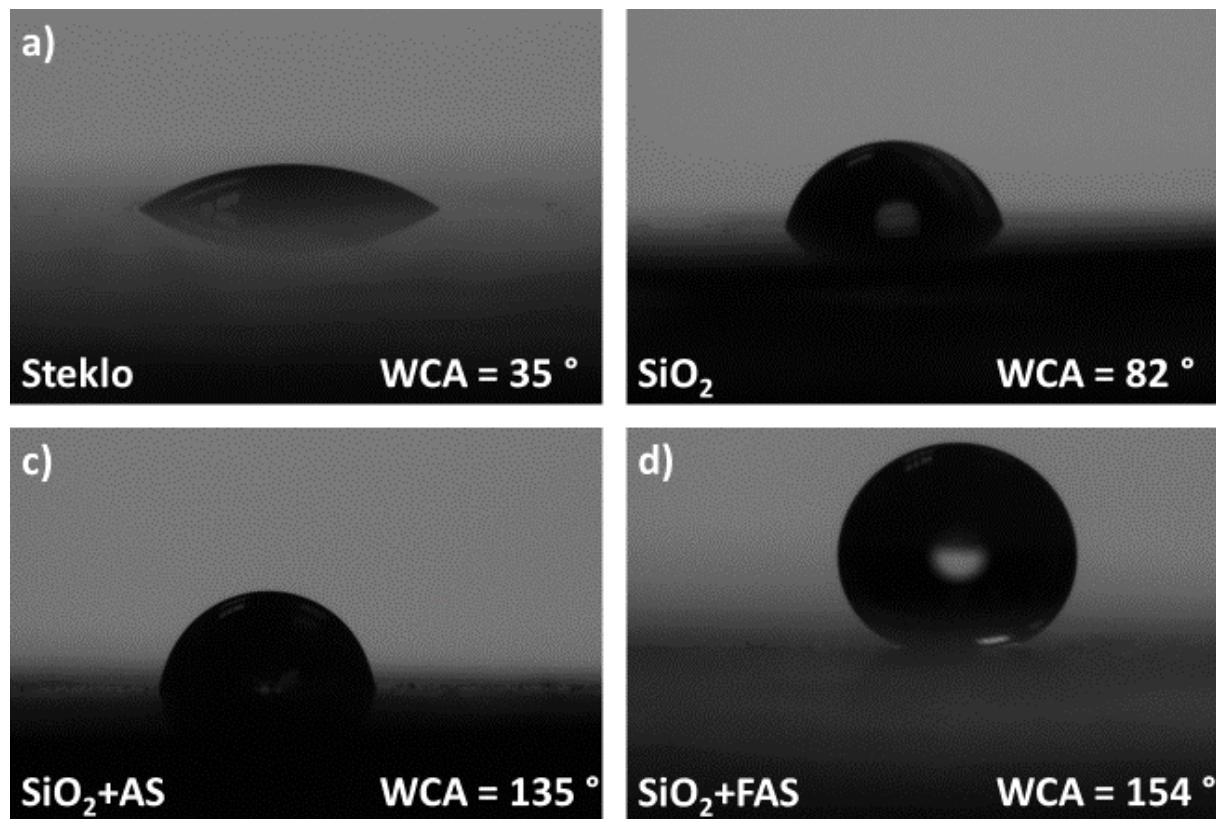


Slika 12. Površinski videz  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2+\text{AS}$  in  $\text{SiO}_2+\text{FAS}$ , nanesenih na površino stekla.

Vidimo lahko, da so nekateri ND- $\text{SiO}_2$  tvorili aglomerate, zlasti po odlaganju  $\text{SiO}_2$  in  $\text{SiO}_2+\text{AS}$ . Po drugi strani pa je bila najbolj enakomerna porazdelitev ND- $\text{SiO}_2$  in enakomerno prevlečena površina dosežena za  $\text{SiO}_2+\text{FAS}$ . To je potrdilo boljšo porazdelitev v etanolu, ki tvori bolj enakomeren film na površini stekla.

#### 6.1.4. Vodni kontaktni koti steklene površine, prevlečene s $\text{SiO}_2$ , $\text{SiO}_2+\text{AS}$ in $\text{SiO}_2+\text{FAS}$

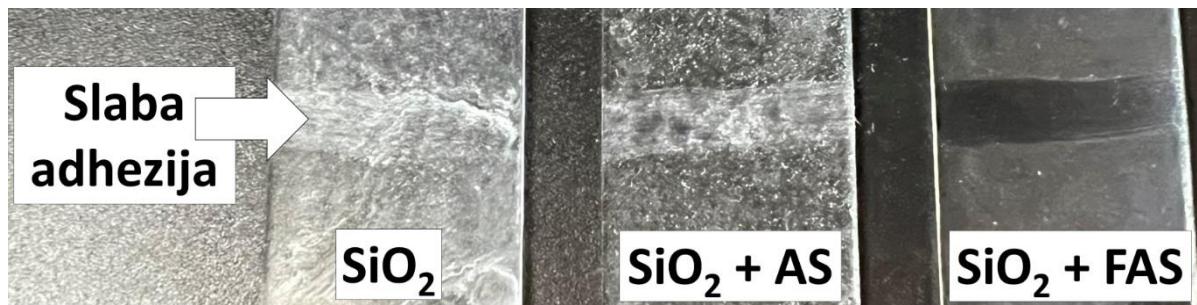
Za potrditev učinka površine, prevlečene s  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2+\text{AS}$  in  $\text{SiO}_2+\text{FAS}$  na omočljivost, so bile izmerjene vrednosti kontaktnega kota vode (WCA) na steklu. Slika 13. prikazuje spremembo oblik vodnih kapljic in vrednosti WCA zaradi vpliva modifikacije površine različnih ND. Površinska kemija  $\text{SiO}_2$  in vsebnost ND v formuli napovedujeta vodne kapljice in WCA. Steklena plošča je pokazala ploščato obliko vodnih kapljic. Vodne kapljice na steklu, prevlečenim s  $\text{SiO}_2$ , so postale skoraj okrogle oblike.  $\text{SiO}_2+\text{AS}$  je izkazoval večjo vodooodbojnost in visoko WCA = 96°. Največji WCA izkazuje prevleka, kjer je površina odražala superhidrofobne lastnosti. Ti rezultati odražajo, da samo modifikacija površine s ND- $\text{SiO}_2$  ne poveča bistveno WCA, kljub povečani hravosti površine. Poleg tega je kljub podobni velikosti ND- $\text{SiO}_2$  glavni učinek povezan s površinsko modifikacijo. Poleg tega superhidrofobne lastnosti  $\text{SiO}_2+\text{FAS}$  potrjujejo veliko nižjo površinsko energijo molekul FAS (perfluoro alkilna veriga) v primerjavi z molekulami AS (alkilna veriga).



Slika 13. Shematski prikaz vodne kapljice na nezaščiteni in zaščiteni površini stekla.

### 6.1.5. Oprijem ND na površino stekla

Posnetek površine po adhezijskem testu je predstavljen na Sliki 14. Nanesene ND-SiO<sub>2</sub> je možno odstraniti s površine iz vseh treh vzorcev, kar potrjuje slabo oprijemljivost na površino stekla.



Slika 14. Test oprijema delcev SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>+AS in SiO<sub>2</sub>+FAS na površino stekla.

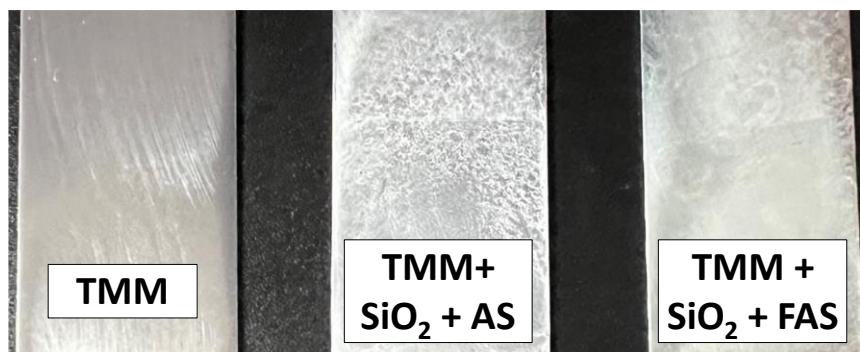
## 6.2. Sinteza hibridne sol-gel prevleke

Sole smo sintetizirali v treh korakih: (i) reakcije hidrolize/kondenzacije alkoksidnih/silanolnih skupin v TEOS (Sol 1); (ii) kopolimerizacija med akrilatnimi skupinami MMA in MAPTMS v prisotnosti BPO (Sol 2); in (iii) reakcije hidrolize/kondenzacije med alkoksidnimi/silanolnimi skupinami MAPTMS in TEOS, da dobimo končni sol (TMM), pripravljen za nanos na površinino. Podroben opis sinteze je podan v referencah.<sup>24, 25, 31, 33</sup>

## 6.3. Prevleka brez in z modificiranim ND-SiO<sub>2</sub> na AA2024-T3

### 6.3.1. Izgled prevlek, nanesenih na AA2024-T3

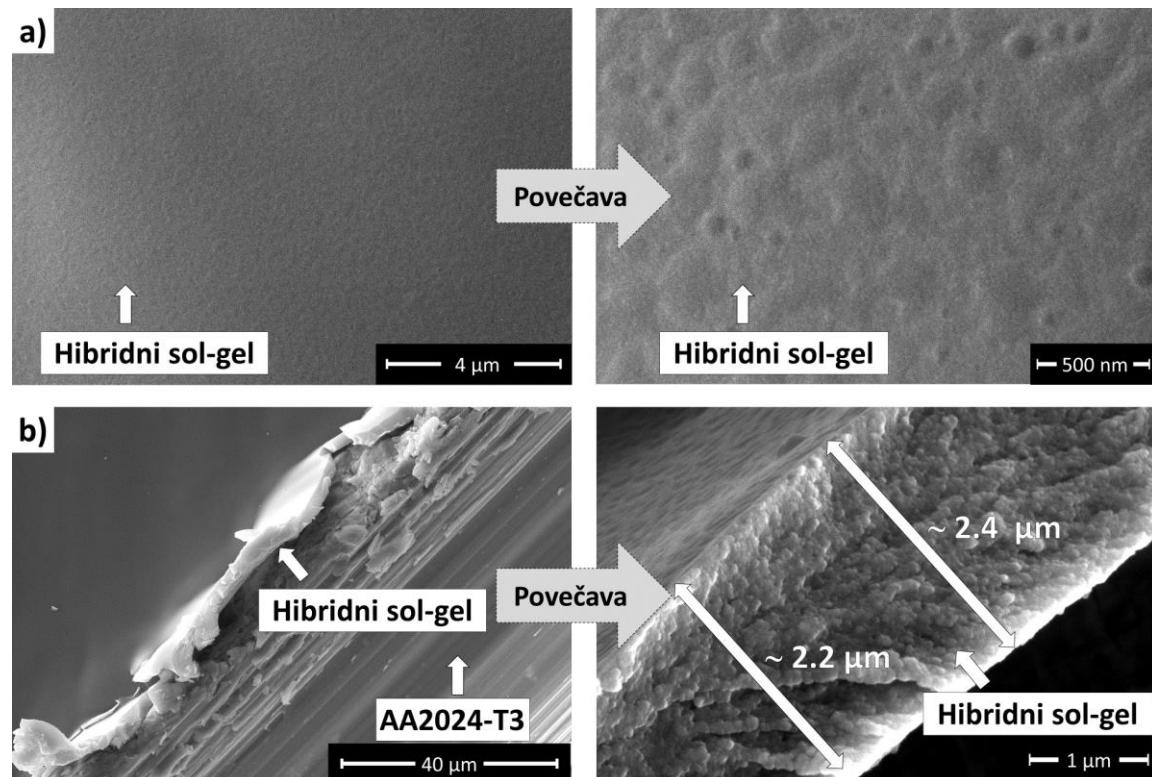
Videz površine AA2024-T3 je predstavljen na sliki 15. Opazimo lahko, da je nanesena prevleka TMM skoraj transparentna, saj se vidi površina sluminija. Po drugi strani sta prevleki TMM+SiO<sub>2</sub>+AS in TMM+SiO<sub>2</sub>+FAS rahlo bele barve zaradi prisotnosti ND-SiO<sub>2</sub>. Vseeno opazimo, da je porazdelitev ND-SiO<sub>2</sub> v prevleki, ki vsebuje delce FAS, bolj enakomerna.



Slika 15. Površinski izgled različnih prevlek nanesenih na površino AA2024-T3.

### 6.3.2. Površinska karakterizacija prevleke

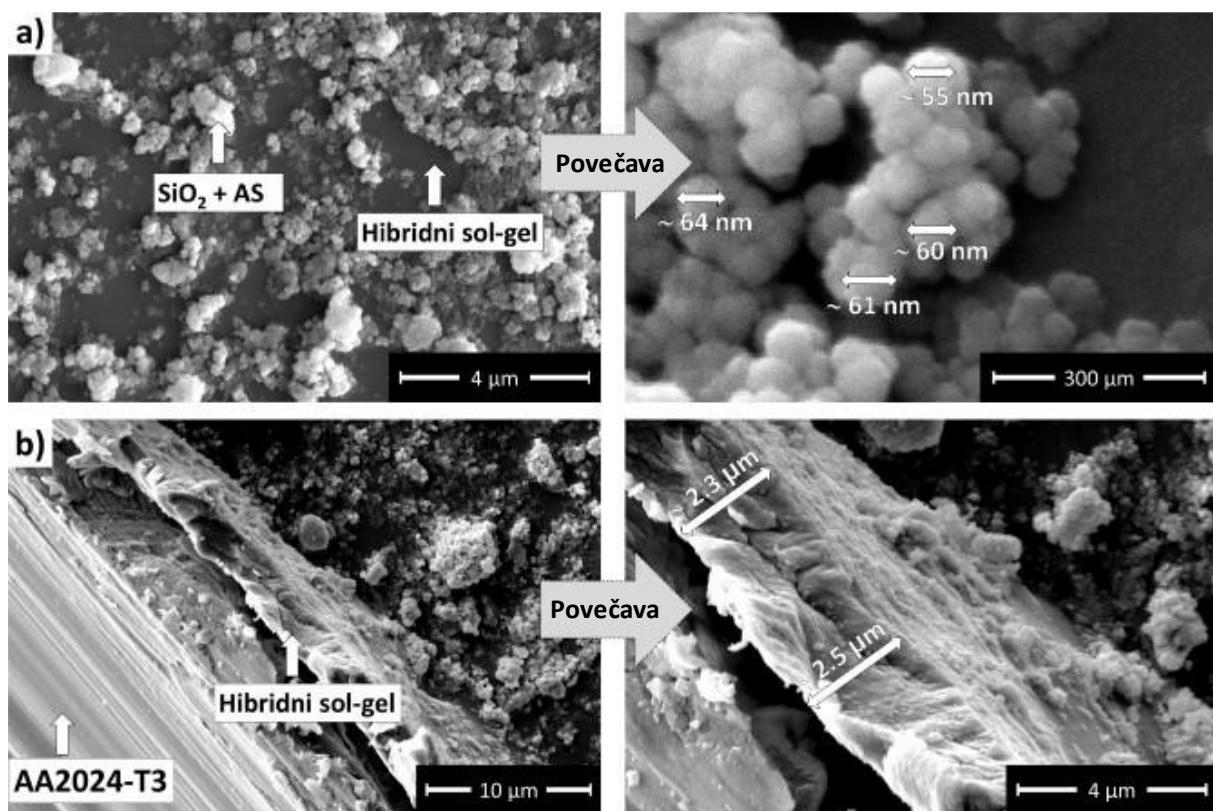
Prevleko TMM smo karakterizirali s SEM (Slika 16a). Površina prevleke je zelo gladka, brez razpok, vidnih mest luščenja prevleke ali vidne poroznosti, kar izkazuje, da prevleka enakomerno pokriva površino aluminijeve zlitine. Prevleka je bila analizirana tudi vzdolž narejene raze, Slika 16b. Debelina prevlek je bila ocenjena na  $\sim 2,3 \mu\text{m}$ , kar je v območju podobnih siloksan-silika prevlek.



Slika 16. a) SEM posnetki prevleke TMM nanesene na AA2024-T3, posnete od zgoraj pri majhni in veliki povečavi. b) SEM slika vzdolž narejenega prereza prevleke. Ocenjena debelina prevleke je okoli  $2,3 \mu\text{m}$ .

SEM slika prevleke TMM-SiO<sub>2</sub>+AS je predstavljena na Sliki 17a. Prevleka je pokazala precej bolj grobo površino v primerjavi s prevleko TMM zaradi prisotnosti SiO<sub>2</sub>+AS. Na dnu je prevleka ostala zelo gladka, brez razpok, vendar je bila prevlečena z aglomerati ND-SiO<sub>2</sub>. Obstajajo območja, kjer prevleka ni prekriva površine. Velikost ND-SiO<sub>2</sub> primerljiva z delci, nanesenimi na steklo, Slika 14.

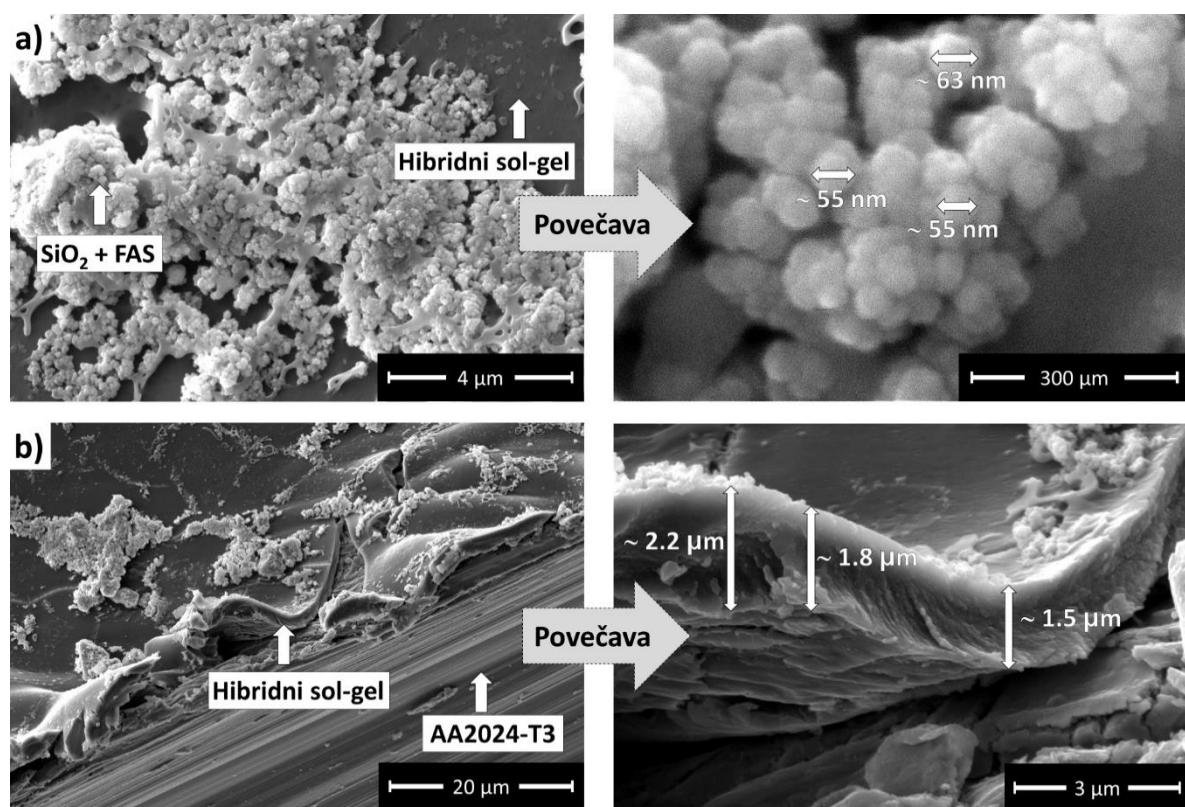
Prevleko smo karakterizirali tudi ob pripravljeni razi za oceno morfologije prevleke, Slika 17b. Debelina prevlek je bila ~2,4 µm, kar je skoraj enako kot pri prevleki TMM, kar pomeni, da naneseni TMM-SiO<sub>2</sub>+AS ne poveča debeline prevleke, saj SiO<sub>2</sub>+AS tvori tanek sloj na prevleki TMM.



Slika 17. a) SEM slika TMM-SiO<sub>2</sub>+AS prevleke nanesene na AA2024-T3, s posneta od zgoraj zgoraj pri majhni in veliki povečavi. b) Slika SEM vzdolž narejenega prereza prevleke. Ocenjena debelina nanosa je bila okrog 2,4 µm.

Slika SEM prevleke TMM-SiO<sub>2</sub>+FAS je predstavljena na sliki 18a. Prevleka je pokazala podobno hrapavo površino kot prevleka TMM-SiO<sub>2</sub>+AS. Na dnu je prevleka ostala zelo gladka, brez razpok, vendar je bila prevlečena z aglomerati ND-SiO<sub>2</sub>. Ponovno so vidna področja, kjer prevleka ni prekrila celotne površine. Velikost ND-SiO<sub>2</sub> je primerljiva z delci, nanesenimi na steklo.

Prevleka je bila karakterizirana tudi ob razi, Slika 18b. Debelina nanosov je bila ~1,8 µm, kar je v primerjavi z ostalima dvema nanosoma nekoliko tanjše. Vendar je ta debelina prevleke v območju eksperimentalne napake ali nanašanja prevleke in karakterizacije s to tehniko.

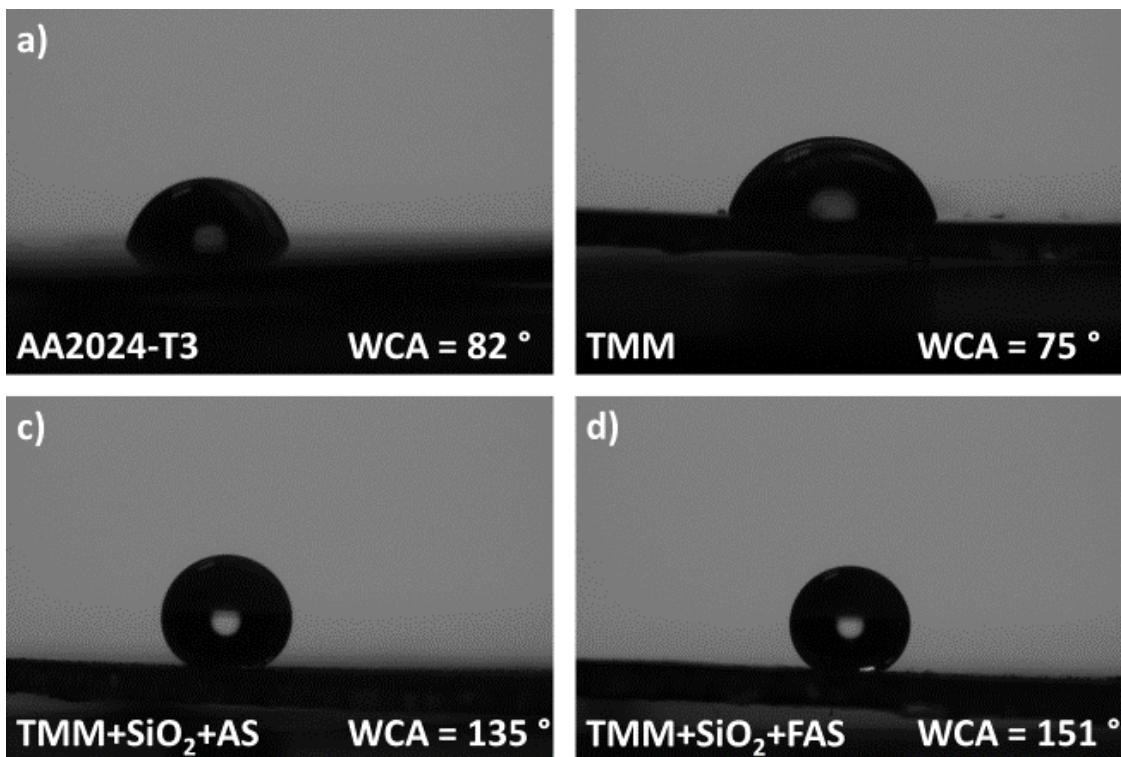


Slika 18. a) slike SEM s pogledom od zgoraj prevleke TMM-SiO<sub>2</sub>+FAS nanesene na AA2024-T3 pri majhni in veliki povečavi. b) SEM slika vzdolž narejenega prereza prevleke. Ocenjena debelina nanosa je bila okrog 1,8 µm.

### 6.3.3. Kontaktni koti omočljivosti prevlečene aluminijeve zlitine AA2024-T3

Omočljivost prevlečene površine aluminijeve zlitine s TMM-SiO<sub>2</sub>, TMM-SiO<sub>2</sub>+AS in TMM-SiO<sub>2</sub>+FAS, Slika 19. Aluminijeva zlitina ima polkrožno obliko WCA = 82°. Takšne vrednosti so povezane z oksidnim filmom na površini zlitine. Podobne vrednosti smo dobili tudi na površini, prevlečeno s TMM prevleko. Majhna hidrofobnost je povezana z organsko mrežo v hibridni sol-gel prevleki. Površinska kemija prevleke TMM in prisotnost alkilnih verig v kopolimerizirani mreži narekuje vodne kapljice in WCA.

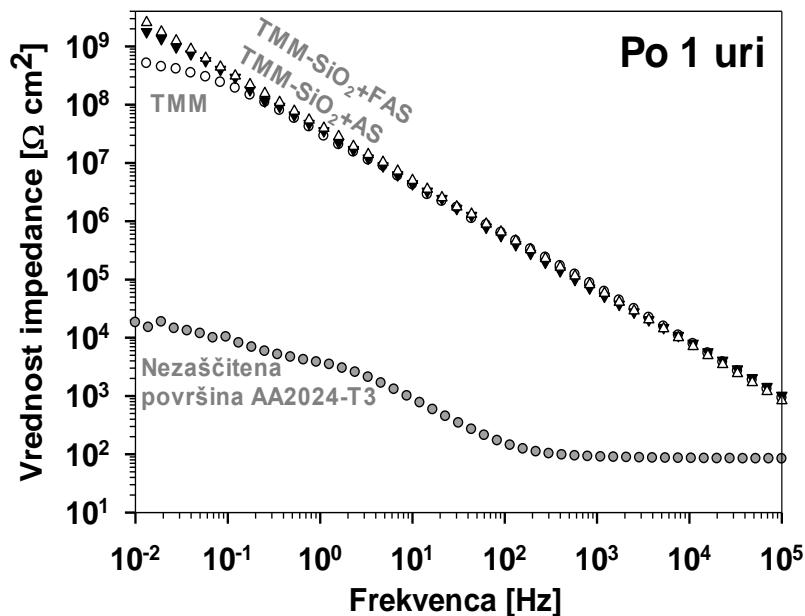
Glavna razlika je bila pridobljena pri površinah, prevlečenih s TMM-SiO<sub>2</sub>+AS in TMM-SiO<sub>2</sub>+FAS. WCA je pokazal skoraj krožno obliko vodne kapljice, ki odraža visoko hidrofobno površino TMM-SiO<sub>2</sub>+AS (WCA 135°) in superhidrofobne lastnosti prevleke TMM-SiO<sub>2</sub>+FAS (WCA 151°). Ti rezultati so odražali, da so bili delci SiO<sub>2</sub>+AS veliko bolje porazdeljeni v prevleki TMM kot v raztopini etanola in so odražali veliko manjšo omočljivost. Poleg tega so delci SiO<sub>2</sub>+FAS v TMM prevleki ponovno potrdili manjšo omočljivost kot SiO<sub>2</sub>+AS. Prevleka TMM-SiO<sub>2</sub>+FAS je torej optimalna sestava za pripravo superhidrofobne površine aluminija.



Slika 19. Posnetek vodne kapljice na površini AA2024-T3 brez in s prevleko.

### 6.3.4. Elektrokemijsko testiranje korozije

Rezultati elektrokemijskega korozijskega testiranja (EIS) so prikazani na sliki 20.



Slika 20. EIS spektri, predstavljeni kot Bodejevi diagrami impedančne magnitude za AA2024-T3 (a) neprevlečen in prevlečen z (b) TMM, (c) TMM-SiO<sub>2</sub>+AS in (d) TMM-SiO<sub>2</sub>+FAS prevleke, posnetimi po 1 urni potopitvi v 0,1 M NaCl.

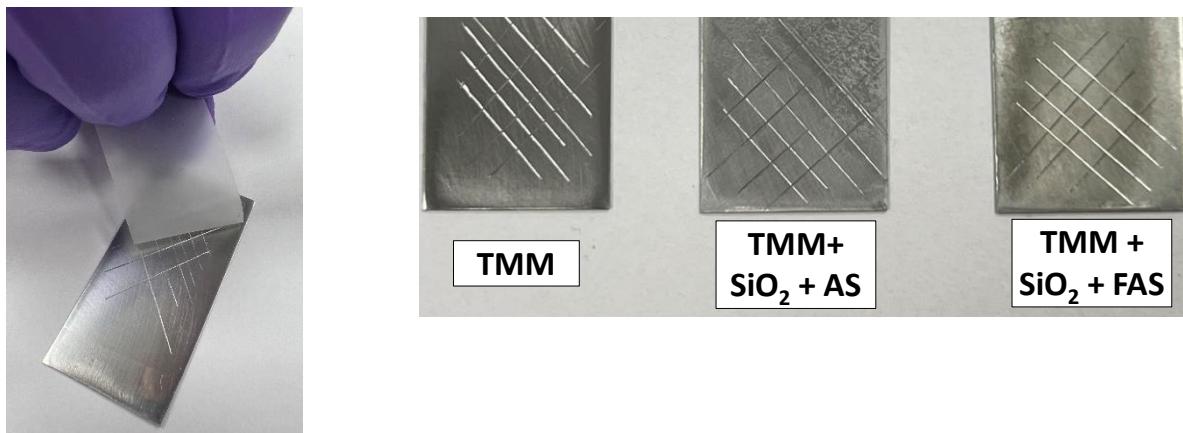
AA2024-T3 brez prevleke izkazuje majhno vrednost impedance pri nizkih frekvencah  $|Z_{10 \text{ mHz}}| = 200 \text{ k} \Omega \text{ cm}^2$ , kar odraža nizko odpornost proti koroziji v raztopini NaCl. Da bi odpravili to pomanjkljivost, zlitina potrebuje dodatno zaščito pred korozijo, npr z nanosom prevleke.

Vsi zaščiteni vzorci AA2024-T3 so izkazali znatno višjo impedanco kot neprevlečeni substrat, kar odraža njihovo povečano odpornost proti koroziji. Prevleka preprečuje stik med aluminijevo zlitino in korozivni ioni v raztopini korozivnega medija.

Med prevlekami TMM, TMM-SiO<sub>2</sub>+AS in TMM+SiO<sub>2</sub>+FAS so opazne majhne razlike v odzivu EIS. Nekoliko višjo vrednost impedance je pri TMM-SiO<sub>2</sub>+FAS.

### 6.3.5. Adhezija ND in ND+TMM

Adhezijska prevleka TMM in TMM+NPs na AA2024-T3 je bila ovrednotena s testom adhezije navzkrižnega reza (Slika 21.). Nobena prevleka se ni luščila kar potrjuje, da so se učinkovito vezale na površino. Po nanosu TMM prevleka tvori močno kovalentno vez Si–O–Al med Si–OH in Al(OH)<sub>3</sub>, ki zagotavlja dober oprijem na površino zlitine.



Slika 21. Posnetek površine AA2024-T3 zaščitene z različimi prevlekami po standardnem prečnem testu razenja prevleke.

## 6.4. Potencial razvite prevleke

Superhidrofobne prevleke imajo potencial in visoko aplikativno vrednost na mnogo področjih:

- V industriji proti koroziji bi superhidrofobne prevleke lahko nudile izjemno zaščito za kovinske strukture in komponente. Z odbijanjem vode in preprečevanjem njenega zadrževanja na površini, bi te prevleke močno zmanjšale tveganje za korozijo, kar je še posebej pomembno v okoljih z visoko vlažnostjo ali v bližini morskih vod.
- V solarni industriji bi superhidrofobne prevleke lahko povečale učinkovitost in zmanjšale vzdrževanje solarnih panelov. Z ohranjanjem čistih površin bi te prevleke zagotavljale maksimalno absorpcijo svetlobe in preprečevale nabiranje prahu in umazanije, ki zmanjuje učinkovitost solarnih celic.
- Superhidrofobne prevleke bi lahko bile koristne tudi v avtomobilski industriji za izboljšanje vidljivosti in varnosti. Z aplikacijo na vetrobranska stekla in ogledala bi omogočale, da voda in umazanija enostavno zdrsneta s površine, s čimer bi se površina očistila in zmanjšala potrebe po čiščenju.
- V gradbeništvu bi superhidrofobne prevleke ponujale izboljšano zaščito za fasade, strehe in druge zunane površine, kar bi zagotavljalo dolgotrajno odpornost proti vremenskim vplivom, vključno z dežjem, snegom in ledom. To ne samo, da bi podaljšlo življenjsko dobo materialov, ampak tudi zmanjšalo vzdrževalne stroške.

## 7. Sklepi

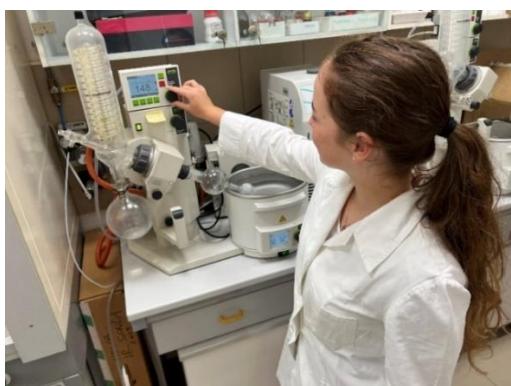
Prikazali smo enostavno in učinkovito strategijo za pripravo superhidrofobnih nanodelcev ( $\text{SiO}_2+\text{AS}$  in  $\text{SiO}_2+\text{FAS}$ ) in izboljšanje njihove adhezije z uporabo hibridne sol-gel prevleke kot veziva. Na podlagi podane hipoteze so bile skoraj vse potrjene.

1. Z optimizirano sintezo smo uspešno sintetizirali nanodimensionalni silicijev dioksid  $\text{SiO}_2$ . Nanodelci so imeli premer približno 60 nm, kar smo izmerili s SEM.
2. Delci so pokazali superhidrofobno obnašanje po modifikaciji površine s FAS, medtem ko smo se superhidrofobnosti približali le z modifikacijo AS. Po drugi strani pa so imeli delci slabo oprijemljivost na stekleno površino, kar je v literaturi že dobro poznan problem.
3. Meritve kontaktnega kota so pokazale, da imajo delci pripravljeni iz FAS nižjo omočljivost kot AS. WCA FAS je bil  $>150^\circ$ . Nasprotno pa so delci modificirani z AS izkazovali le hidrofobni značaj, pri čemer je bila največja dosežena WCA  $134^\circ$ .
4. TMM- $\text{SiO}_2+\text{FAS}$  je močno izboljšala odpornost proti koroziji AA2024-T3 in nekoliko presegla nespremenjeno prevleko TMM zaradi superhidrofobnih lastnosti prevleke, ki preprečuje stik površine s korozionskim medijem z oblikovanjem zaščitne plasti zraka. To tudi onemogoča tvobo biofilma na površini.
5. Testi za merjenje adhezije so potrdili, da se je z dodatkom hibridnega sol-gela oprijem prevleke na površino močno izboljšal in s tem tudi njene mehanske lastnosti.

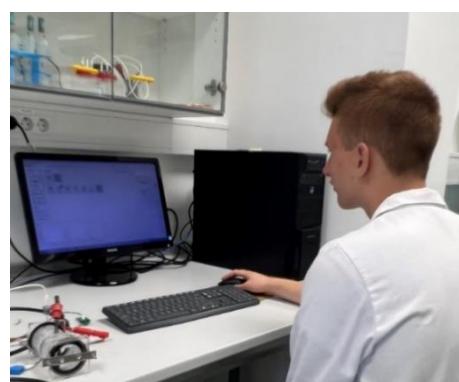
Rezultati raziskovalne naloga izkazujejo inovativne ideje za razvoj učinkovitih superhidrofobnih prevlek za aplikacije samočistilnosti površine in protikorozijske zaščite.

## Avtorski prispevki

Raziskovalna naloga nama je pomagala izboljšati najino kemijo znanje in pridobiti izkušnje z delom v raziskovalnem laboratoriju. Teoretično in eksperimentalno delo sva pripravila samostojno; veliko delov pa je bilo izvedenih tudi z drugo pomočjo. Zato bi se rada zahvalila vsem, ki so nama pomagali pri pripravi tega projekta. PR in AM sta konceptualizirala in izvedla eksperimentalno delo (EIS). PR in AM sta prispevala z izvajanjem eksperimentalnega dela in analize podatkov. PR vizualizacija, PR in AM sta pomagala pri pisaju raziskovalne naloge. Vsi avtorji so prebrali raziskovalno delo in se z vsebino strinjajo.



Slika 22. Priprava nanodelcev.



Slika 23. Izvajanje elektrokemijskih meritev.

## Financiranje

Raziskava je bila izvedena s finančno podporo Javne agencije za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije (program št. P1-0134).

## Nasprotja interesov

Avtorji izjavljajo, da ni konflikta interesov. Predstavljeni podatki so zaupni in so last Instituta "Jožef Stefan", Odsek za fizikalno in organsko kemijo, Slovenija.



## Reference

1. Simpson, J. T., Hunter, S. R. & Aytug, T. Superhydrophobic materials and coatings: a review. *Rep. Prog. Phys.* **78**, 086501 (2015).
2. Das, S., Kumar, S., Samal, S. K., Mohanty, S. & Nayak, S. K. A Review on Superhydrophobic Polymer Nanocoatings: Recent Development and Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 2727–2745 (2018).
3. Barati Darband, Gh., Aliofkhazraei, M., Khorsand, S., Sokhanvar, S. & Kaboli, A. Science and Engineering of Superhydrophobic Surfaces: Review of Corrosion Resistance, Chemical and Mechanical Stability. *Arab. J. Chem.* **13**, 1763–1802 (2020).
4. Tian, X., Verho, T. & Ras, R. H. A. Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications. *Science* **352**, 142–143 (2016).
5. Cherupurakal, N., Mozumder, M. S., Mourad, A.-H. I. & Lalwani, S. Recent advances in superhydrophobic polymers for antireflective self-cleaning solar panels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **151**, 111538 (2021).
6. Bahgat Radwan, A., Abdullah, A. M. & Alnuaimi, N. A. Recent advances in corrosion resistant superhydrophobic coatings. *Corrosion Reviews* **36**, 127–153 (2018).
7. ECHA European Chemicals Agency. Chromium VI compounds - ANNEX XVII TO REACH - Conditions of restrictions.
8. Rodič, P., Kapun, B. & Milošev, I. Superhydrophobic Aluminium Surface to Enhance Corrosion Resistance and Obtain Self-Cleaning and Anti-Icing Ability. *Molecules* **27**, 1099 (2022).
9. Rodič, P., Kapun, B., Panjan, M. & Milošev, I. Easy and Fast Fabrication of Self-Cleaning and Anti-Icing Perfluoroalkyl Silane Film on Aluminium. *Coatings* **10**, 234 (2020).
10. Mohamed, A. M. A., Abdullah, A. M. & Younan, N. A. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review. *Arab. J. Chem.* **8**, 749–765 (2015).
11. Vazirinasab, E., Jafari, R. & Momen, G. Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review. *Surf. Coat. Technol.* **341**, 40–56 (2018).
12. Yang, J., Li, J., Xu, P. & Chen, B. Robust and transparent superoleophobic coatings from one-step spraying of SiO<sub>2</sub>@fluoroPOS. *J Sol-Gel Sci Technol* **93**, 79–90 (2020).
13. Park, J. T., Seo, J. A., Ahn, S. H., Kim, J. H. & Kang, S. W. Surface modification of silica nanoparticles with hydrophilic polymers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **16**, 517–522 (2010).
14. Jung, H.-S., Moon, D.-S. & Lee, J.-K. Quantitative Analysis and Efficient Surface Modification of Silica Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials* **2012**, 1–8 (2012).
15. Manca, M. et al. Durable superhydrophobic and antireflective surfaces by trimethylsilanized silica nanoparticles-based sol-gel processing. *Langmuir* **25**, 6357–6362 (2009).
16. Wang, H., Chen, E., Jia, X., Liang, L. & Wang, Q. Superhydrophobic coatings fabricated with polytetrafluoroethylene and SiO<sub>2</sub> nanoparticles by spraying process on carbon steel surfaces. *Applied Surface Science* **349**, 724–732 (2015).
17. Liu, H. et al. Robust translucent superhydrophobic PDMS/PMMA film by facile one-step spray for self-cleaning and efficient emulsion separation. *Chemical Engineering Journal* **330**, 26–35 (2017).
18. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. (Gulf Professional Publishing, 1990).
19. Figueira, R. B. Hybrid Sol-gel Coatings for Corrosion Mitigation: A Critical Review. *Polymers* **12**, 689 (2020).
20. Chou, T. P., Chandrasekaran, C. & Cao, G. Z. Sol-gel-derived hybrid coatings for corrosion protection. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **26**, 321–327 (2003).
21. Figueira, R. B., Silva, C. J. R. & Pereira, E. V. Organic-inorganic hybrid sol-gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress. *J Coat Technol Res* **12**, 1–35 (2015).
22. Harb, S. V. et al. Organic-Inorganic Hybrid Coatings for Corrosion Protection of Metallic Surfaces. in *New Technologies in Protective Coatings* (eds. Giudice, C. & Canosa, G.) (InTech, 2017).
23. Rodič, P. et al. Composition, structure and morphology of hybrid acrylate-based sol-gel coatings containing Si and Zr composed for protective applications. *Surface and Coatings Technology* **286**, 388–396 (2016).
24. Hamulić, D. et al. The Effect of the Methyl and Ethyl Group of the Acrylate Precursor in Hybrid Silane Coatings Used for Corrosion Protection of Aluminium Alloy 7075-T6. *Coatings* **10**, 172 (2020).
25. Rodič, P., Korošec, R. C., Kapun, B., Mertelj, A. & Milošev, I. Acrylate-Based Hybrid Sol-Gel Coating for Corrosion Protection of AA7075-T6 in Aircraft Applications: The Effect of Copolymerization Time. *Polymers* **12**, 948 (2020).
26. Nakajima, A. et al. Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties. *Langmuir* **16**, 7044–7047 (2000).



27. Feng, J., Tuominen, M. T. & Rothstein, J. P. Hierarchical Superhydrophobic Surfaces Fabricated by Dual-Scale Electron-Beam-Lithography with Well-Ordered Secondary Nanostructures. *Advanced Functional Materials* **21**, 3715–3722 (2011).
28. Imani, S. M. *et al.* Antimicrobial Nanomaterials and Coatings: Current Mechanisms and Future Perspectives to Control the Spread of Viruses Including SARS-CoV-2. *ACS Nano* **14**, 12341–12369 (2020).
29. Mohamed, H. E. A. *et al.* Promising antiviral, antimicrobial and therapeutic properties of green nanoceria. *Nanomedicine* **15**, 467–488 (2020).
30. Judeinstein, P. & Sanchez, C. Hybrid organic-inorganic materials: A land of multidisciplinarity. *Journal of Materials Chemistry* **6**, 511–525 (1996).
31. Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P. & Popall, M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **15**, 3559–3592 (2005).
32. Rodič, P., Iskra, J. & Milošev, I. A hybrid organic–inorganic sol–gel coating for protecting aluminium alloy 7075-T6 against corrosion in Harrison’s solution. *J Sol-Gel Sci Technol* **70**, 90–103 (2014).
33. Rodič, P., Lekka, M., Andreatta, F., Fedrizzi, L. & Milošev, I. The effect of copolymerisation on the performance of acrylate-based hybrid sol-gel coating for corrosion protection of AA2024-T3. *Progress in Organic Coatings* **147**, 105701 (2020).
34. Trentin, A. *et al.* Barrier properties of high performance PMMA-silica anticorrosion coatings. *Progress in Organic Coatings* **138**, 105398 (2020).
35. Milošev, I. *et al.* Siloxane polyacrylic sol-gel coatings with alkyl and perfluoroalkyl chains: Synthesis, composition, thermal properties and long-term corrosion protection. *Applied Surface Science* **574**, 151578 (2022).
36. Jose, A., Gisdavic-Nikolaidis, M. & Swift, S. Antimicrobial Coatings: Reviewing Options for Healthcare Applications. *Applied Microbiology* **3**, 145–174 (2023).
37. Kumar, R. & Kumar Sahani, A. Role of superhydrophobic coatings in biomedical applications. *Materials Today: Proceedings* **45**, 5655–5659 (2021).
38. Pan, S., Wang, N., Xiong, D., Deng, Y. & Shi, Y. Fabrication of superhydrophobic coating via spraying method and its applications in anti-icing and anti-corrosion. *Applied Surface Science* **389**, 547–553 (2016).

## Dodatki

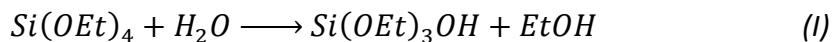
### I. Opis uporabljenih metod

#### II Stöber (enostopenjski) postopek

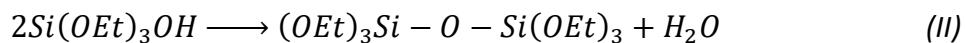
Stöberjev postopek je kemični postopek, ki se uporablja za pripravo delcev silike ( $\text{SiO}_2$ ) nadzorovane in enotne velikosti za uporabo v znanosti o materialih. To je primer sol-gel postopka, pri katerem silikatni prekurzor (tetraetilortosilikat) najprej reagira z vodo v alkoholni raztopini, nastale molekule pa se nato združijo v večje strukture. Pri reakciji nastanejo delci  $\text{SiO}_2$  s premerom med 50 in 2000 nm, odvisno od reakcijskih pogojev.

Postopek:

Prekurzor silicijevega dioksida tetraetyl ortosilikat ( $\text{Si(OEt)}_4$ , TEOS) se hidrolizira v alkoholu (etanolu) v prisotnosti amoniaka kot katalizatorja, enačba (I):



$\text{OEt}$  predstavlja etoksi skupino ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). Pri reakciji nastane etanol in mešanica etoksi silanolov (kot je  $\text{Si(OEt)}_3\text{OH}$ ), ki lahko nato kondenzira bodisi s TEOS bodisi z drugim silanolom, pri čemer je stranski product voda, enačba (II):



Nadaljnja hidroliza etoksi skupin in kasnejša kondenzacija vodita do zamreženja. To je enostopenjski proces, saj se reakciji hidrolize in kondenzacije odvijata skupaj v eni sami reakcijski mešanici.

### I.II. Vrstični elektronski mikroskop

Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) je ena od pogostih metod za določitev mikrostrukturi in topografije materialov. Pri SEM nizkoenergijski elektronski žarek obseva material in skenira površino vzorca. Ko žarek doseže in vstopi v material, pride do različnih interakcij, kar povzroči emisijo fotonov in elektronov s površine vzorca ali blizu nje. Za ustvarjanje slik se glede na uporabljeni način SEM uporabljajo različne vrste detektorjev za zaznavanje prejetega signala, ki izhaja iz interakcije med elektronom in vzorcem. Obstajajo različne vrste SEM, ki se uporabljajo za karakterizacijo materialov (vključno z biološkimi materiali), kot so rentgensko analiziranje, slikanje sekundarnih elektronov, slikanje sipanih elektronov, kanaliziranje elektronov in Augerjeva elektronska mikroskopija.



Slika 24. FIB-SEM/EDS mikroskop.

### I.III. Elektrokemijska impedančna spektroskopija

Elektrokemijska impedančna spektroskopija (EIS) je nedestruktivna metoda, ki se uporablja za preučevanje korozije kovinskih materialov. Meritev poteka z uporabo majhnega sinusnega potenciala ali toka na kovinsko površino in merjenje nastalega električnega odziva. Podatki, pridobljeni z meritvijo, se nato uporabijo za pridobivanje informacij o koroziskem obnašanju materiala, kot sta njegova odpornost proti koroziji in mehanizem korozije. Te informacije se lahko uporabijo za oceno učinkovitosti protikoroziskih zaščit ali za spremljanje koroziskskega obnašanja materiala v odvisnosti od časa izpostavitve korozivnemu mediju.



Slika 25. Sistem za izvajanje elektrokemijskih meritev.

Za prikaz rezultatov meritev elektrokemične impedance korozije se običajno uporabljajo diagrami Bodejeve magnitude. Frekvenčno območje (os x) in vrednost impedance (os y) sta običajno prikazani v logaritemski skali.

Izmerjene vrednosti je mogoče uporabiti za pridobivanje informacij o elektrokemijskem obnašanju materiala, zato je uporabno orodje za karakterizacijo in analizo koroziskskega obnašanja materialov in njihovo dodatno zaščito pred korozijo.