

Små mønstre med stor virkning



Mogens Havsteen Jakobsen, Peter Bøggild, Institut for Mikro- og Nanoteknologi

En af naturens snedigste tricks er nanomønstre på overfladerne af planter og dyr. Bittesmå riller og nåle er hemmeligheden bag billers og sommerfugles fantastiske farvespil og lotusblomstens vandafvisende blade. Ved at lave kunstige mønstre på overflader efterligner vi naturen og skaber overflader med helt nye egenskaber. For eksempel kan vi lave vandskyende skibsbunde, der glider lettere gennem vandet og derved sparer brændstof. Vi kan også lave det modsatte, 'vandelskende' bilruder, hvor vandet flyder ud til en tynd film, som man nemt kan se igennem. Efterhånden er vi blevet så gode til at ændre på materialers overfladeegenskaber, at vi kan designe overflader med egenskaber, der overgår selv de bedste fra naturen.

Både i industrien og på universiteterne arbejdes der ihærdigt med at udvikle overflader med nye og kunstigt fremstillede egenskaber. Vandafvisende, 'vandelskende', rengøringsfri, bakteriefri og selvreparerende overflader, listen over nye egenskaber er lang, og de økonomiske og helbredsmæssige gevinster er store. For eksempel kan der spares enorme mængde brændstof på skibe med glatte skibsbunde, der glider gennem vandet med mindre modstand. Fødevarerindustrien kan spare penge og kemikalier på rengøringsfri overflader og samtidig fremstille mere sikre fødevarer, hvis borde og gulve har overflader, som bakterier ikke kan sidde fast på. I dette kapitel gennemgår vi nogle af de metoder, man kan bruge til at ændre på overfladers egenskaber.

Den renlige lotusblomst

Du har måske hørt om *lotuseffekten* i reklamer, der lokker med løftet om rengøringsfri overflader. Produkter til bilen, båden og hjemmet efterligner efter sigende lotusplantens elegante måde at holde sig fri for vand og skidt. Men hvad er egentlig lotuseffekten?

Lotusplanten tilhører en familie af planter med over 100 forskellige arter, der har smukke blomster med farver rækkende fra hvid over lyserød til blå og purpur (*figur 1*). Planten, der gror i mudrede vandløb og søer i Asien, Afrika, Europa og Nordamerika, regnes for hellig i mange kulturer lige fra de gamle egyptere til nutidens hinduer og buddhister. Måske på grund af de altid rene blade. I stedet for at blive våd preller vand af lotusplantens blade som store dråber, der trækker skidt, mudder og små insekter med sig (*figur 2*).

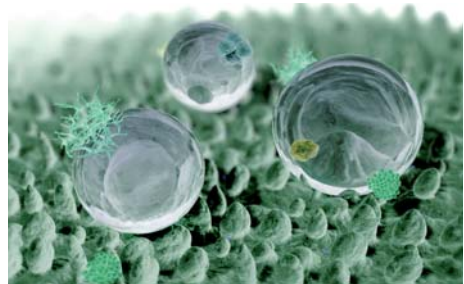


Figur 1. Blomsten på den indiske hellige lotus *Nelumbo nucifera*.



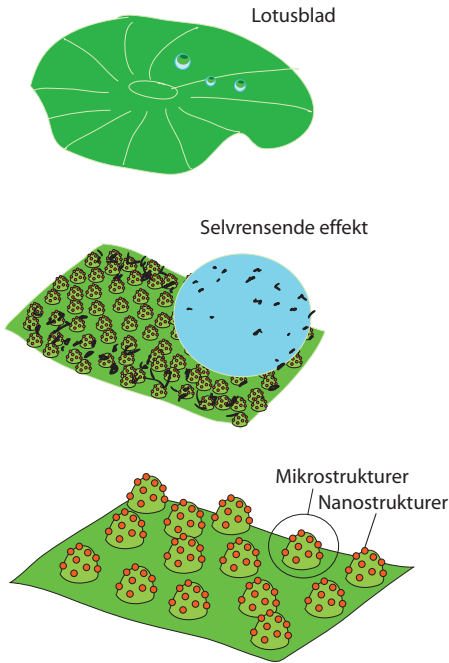
Figur 2. Vanddråber preller af på lotusplantens blade og trækker snavset med sig.

Botanikere spekulerede i mange år over mekanismen bag denne fantastiske effekt. Løsningen kom i 1996 og blev offentliggjort af professor Wilhelm Barthlott fra det Botaniske Institut i Bonn, Tyskland. Med et *elektronmikroskop*, som du kan læse mere om i kapitel 2, optog han billeder af lotusplantens blade og sammenlignede dem med tilsvarende billeder af blade fra planter, som ikke har denne selvrensende effekt. Til botanikernes store overraskelse viste det sig, at lotusplantens blade havde et mikrolandskab af små, gåsehudslignende pukler. I stedet for at sprede sig ud over hele bladets overflade ligger vanddråberne oven på puklerne (figur 3). Denne effekt bliver forstærket af et tyndt vandafvisende vokslag, der dækker hele bladet. Professor Barthlotts opdagelse var et videnskabeligt gennembrud i forståelsen af, hvordan overfladers struktur i sammenspil med overfladekemien skaber denne forbavsende selvrensende effekt. Ikke nok med at vand bliver frastødt af lotusbladets overflade, støv og andet snavs bliver også vasket af sammen med vanddråberne (figur 4).



Figur 3. Venstre: Billede af vanddråbe på lotusbladets pukler. Højre: Computergrafisk fremstilling af vanddråber, der fjerner støv og snavs fra lotusbladets pukler.

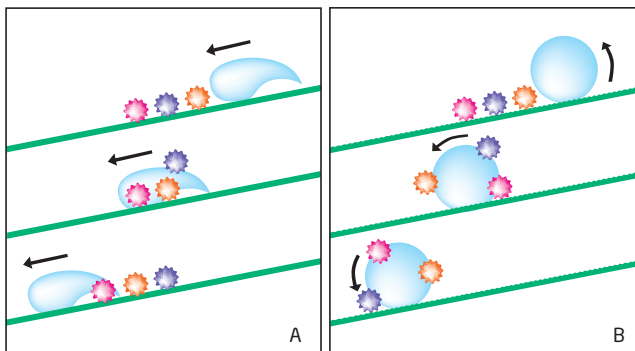
I modsætning til lotusplantens blade er bladene fra almindelige planter glatte. I stedet for at forme næsten runde dråber breder vanddråben sig ud over overfladen uden at trille af (figur 5), og også mudder og støv hænger godt fast. Det er stik imod, hvad man skulle forvente: Vandet hænger fast på den glatte overflade og ruller ubesværet af den ru (figur 6).



Figur 4. Grafisk illustration af lotuseffekten. Vanddråber samler sig oven på lotusbladets pukler. Når vanddråberne begynder at trille af bladet på grund af tyngdekraften, samler de støv, pollen og andet snavs op på vejen.



Figur 5. Billede af vanddråbe på et almindeligt glat blad.



Figur 6. Illustration af mekanismen bag selvrensende overflader sammenlignet med almindelige overflader. A. illustrerer, hvordan vand og snavs opfører sig på en glat overflade. Vanddråben spredes over et stort areal på overfladen, og når den på grund af tyngdekraften glider ned af overfladen, efterlader den snavset på overfladen. B. illustrerer, hvordan vanddråben opsamler snavs, mens den triller ned af lotusbladet. Snavset vil på denne overflade hellere hænge fast i vanddråben end sidde fast på bladet overflade.

Inspiration fra lotuseffekten

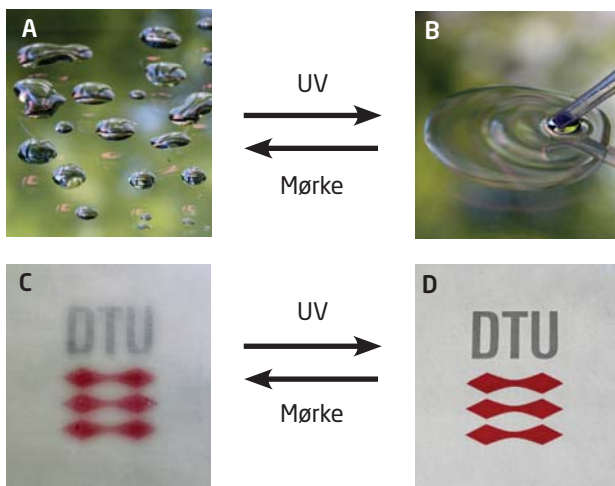
Da lotusplantens geniale løsning på kedelig rengøring var afsløret, gik der ikke længe, før både forskere og forretningsfolk begyndte at overveje, om man kunne efterligne planten og fremstille produkter, som forhindrede snavs og vand i at sætte sig fast på ruder, spejle og bygninger. Indtil videre er der dog kun kommet få produkter på markedet baseret på

en kunstig lotuseffekt. En af årsagerne er, at de mikrometer store pukler – som i denne sammenhæng er ret store strukturer – nemt ødelægges igen ved mekanisk slid. Et mere holdbart alternativ til vandskyende overflader er produkter, der indeholder nanopartikler. Disse produkter har en tilsvarende effekt og virker på alt lige fra bilruder, spejle, vinduesruder samt tekstiler, beton, murværk, træ og plastik. Behandlingen med nanopartikler er ofte mere robust og holder i op til flere år takket være nanopartiklernes lille størrelse, der betyder, at de ikke så let ødelægges ved mekanisk slid. Vi vender tilbage til den kunstige lotuseffekt senere i dette kapitel, men først skal vi se på en anden effekt, der også kan bruges til at lave selvrensende overflader.

Som dug for solen

Den næste effekt, vi skal se på, kaldes for *antidugeffekten* og virker lige modsat lotuseffekten. I 1997 gjorde forskere fra Tokyo Universitet en overraskende opdagelse. De dækkede en glasoverflade med en ganske tynd film af titandioxid (TiO_2) (boks 1), hvorefter de lyste på den med ultraviolet (UV) lys af samme bølgelængde som i sollys. Til deres store forbløffelse viste det sig, at de havde opfundet en overflade med antidugeffekt. Dug er vanddamp, der danner små dråber af vand på overfladen, hvilket kan gøre glas næsten uigenomsigtigt. Vi kender alle dette irriterende fænomen fra spejlet på badeværelset, bilruden og brillerne om vinteren. Hvis man derimod har dækket glasset med et nanotyndt lag TiO_2 , bliver overfladen følsom over for solens stråler. Når solen skinner på overfladen, spredes dråberne ud i et tyndt lag, så ruden klarer op.

Antidugeffekten er fuldstændig modsat lotuseffekten. I stedet for at danne enkeltstående næsten kuglerunde dråber på overfladen, danner vandet en ganske tynd film, som er gennemsigtig og dækker hele glassets overflade (figur 7). Effekten kan forklares med, at den UV-bestrålede TiO_2 -overflade 'snyder' vandmolekylerne til at tro, at de er landet på en vandoverflade. Når en regndråbe rammer en vandoverflade, blander den sig fuldstændigt med vandet. Det samme sker, når vanddråben rammer en UV-bestrålet TiO_2 -overflade.



Figur 7. TiO_2 -behandlede overflader før (A og C) og efter UV-bestråling (B og D). Billederne A) og B) illustrerer, hvordan vanddråber spredt sig på overfladen før og efter UV-lyset. Duggen på glasset i C) forhindrer, at teksten bag glasset kan læses. Efter UV-bestråling D) kan teksten bag glasset tydeligt læses.

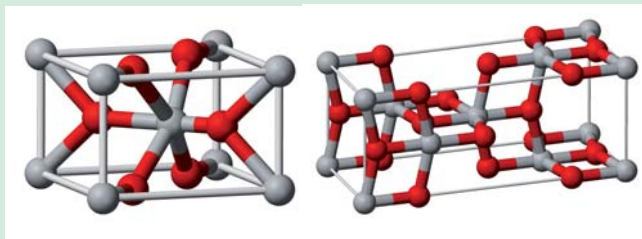
Overraskende selvrensende effekt

Som en vigtig sidegevinst har det vist sig, at den TiO_2 -behandlede, UV-bestrålede overflade også nedbryder organisk snavs som fedt og olie. Men i modsætning til lotusbladet overflade er en TiO_2 -behandlet glasoverflade helt glat, og en vandfilm, som langsomt glider ned af en glat overflade, fjerner ikke skidt og snavs fra bladet. Der måtte derfor findes en anden forklaring på glassets selvrensning end lotuseffekten.

TiO_2 har fotokatalytiske egenskaber. En katalysator er et stof, der forøger hastigheden ved en kemisk reaktion uden selv at forbruges. En *fotokatalysator* fungerer ved hjælp af ultraviolet eller synligt lys. I dette tilfælde katalyserer TiO_2 i forbindelse med UV-lyset og den vandfilm, der normalt findes på alle overflader på grund af luftens vandindhold, nedbrydningen af store organiske molekyler. Molekylerne spaltes enten til mindre molekyler, hvoraf mange er vandopløselige og vaskes af overfladen af regnen, eller de nedbrydes fuldstændigt til først og fremmest kuldioxid (CO_2), vand og nitrogendioxid (NO_2). Du kan læse mere om den fotokatalytiske effekt af TiO_2 i *boks 2*. I dag fremstilles mange typer glas med en cirka 10-30 nm tynd belægning af TiO_2 . Belægningen er kemisk bundet til glasset og ser ud til at have en lige så lang levetid som selve ruden.

Boks 1. Titandioxid (TiO_2)

TiO_2 er den naturligt forekommende oxygenforbindelse af metallet titanium. TiO_2 forekommer primært i to krystallinske former: Rutil og Anatase, hvor Rutil har den største fotokatalytiske effekt.



Figur 8. Modeller af de to hyppigst forekommende krystallinske former for TiO_2 : Rutil (venstre) og Anatase (højre). Hvid repræsenterer Ti^{4+} -atomer, rød er O^{2-} -atomer.

Forekomst

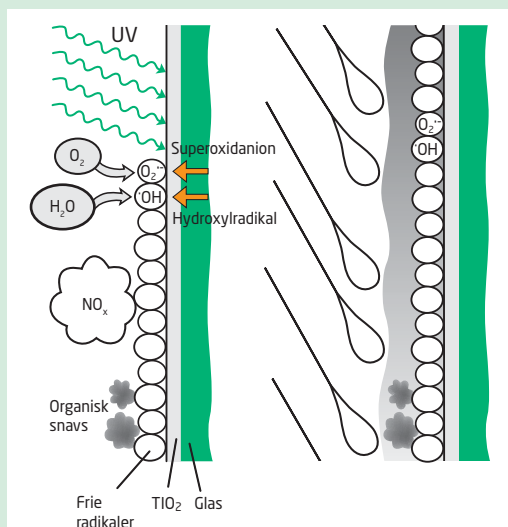
I naturen findes TiO_2 aldrig rent, men er altid forurennet med andre metalioner som for eksempel jern. Den rene form, som findes i naturen, er i strandsand.

Anvendelsesområder

TiO_2 bruges som hvid pigment i maling og blæk og som tilsætningsstof i plastik, papir, fødevarer, solcreme og medicin (tabletter). På verdensplan bruges cirka 4 millioner tons TiO_2 årligt til disse formål. Ud over anvendelse som farvestof udnytter man, at TiO_2 -nanopartikler forhindrer bakterievækst, og at det i solcreme tilbagekaster infrarødt og ultraviolet lys og derfor beskytter huden.

Boks 2. TiO₂ som fotokatalysator

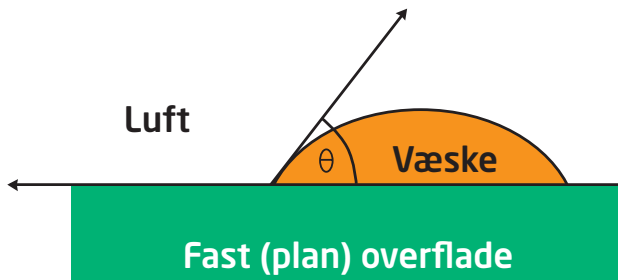
Ved tilstedeværelse af UV-lys er TiO₂ en meget effektiv fotokatalysator. I atmosfærisk luft er der altid en naturligt forekommende vandfilm på næsten alle overflader. Vandmolekylerne spaltes katalytisk af TiO₂ til meget reaktive hydroxylradikaler ($\cdot\text{OH}$), som kan nedbryde organiske molekyler. Luftens oxygen kan også spaltes af TiO₂. Under indflydelse af UV-lys spaltes O₂ til superoxidmolekyler (O₂⁻), som ligeledes deltagere i nedbrydningen af organiske molekyler. Begge molekyler er kraftige oxidanter, og de primære nedbrydningsprodukter efter en fuldstændig oxidation af et organisk molekyle er CO₂, vand og NO₂ (figur 9). På trods af at reaktionsprodukterne er sammenlignelige med en fuldstændig forbrænding, er reaktionsmekanismen dog meget anderledes.



Figur 9. Skematisk illustration af TiO₂'s fotokatalytiske effekt. 1) Ved tilstedeværelsen af UV-lys spaltes TiO₂ vandmolekyler og luftens oxygen til de meget reaktive hydroxylradikaler ($\cdot\text{OH}$) og superoxidmolekyler (O₂⁻). 2) Radikalerne nedbryder både nitrogenoxider (NO_x) fra luftforureningen og organisk snavs, som 3) efterfølgende skylles af den hydrofile ('vandelskende') overflade.

En kamp mellem dråbe og overflade

Vi har nu set på to typer overflader: den *hydrofobe* eller vandafvisende 'lotusoverflade' og den *hydrofile* ('hydro' = vand, 'fil' = kan lide), antiduggende TiO₂-overflade. For at forstå vands forskellige opførsel på de to typer overflader må vi se på begrebet vædning. Vædning fortæller noget om, hvor effektivt en bestemt væske spreder sig på en bestemt overflade. De to tidligere eksempler viste klart, at materialernes overfladeegenskaber (selvrensende, vandafvisende og antidug) er stærkt afhængige af, hvordan vandet opfører sig på overfladen. Vands evne til at fugte en overflade kan bedømmes ved at se på, om dråber på overfladen er runde eller fladtrykte. Helt nøjagtigt måler man størrelsen af vinklen mellem overfladen og kanten af dråben. Denne kaldes *kontaktvinklen* og er illustreret i figur 10. Kontaktvinkelmålinger udføres typisk ved, at en lille dråbe væske placeres på overfladen, og ud fra et billede taget fra siden kan man så måle kontaktvinklen. Hvad siger den så noget om?



Figur 10. Kontaktvinkelmåling. Kontaktvinklen θ mellem en dråbe og en plan overflade er defineret som vinklen mellem overfladen og tangenten målt, hvor de tre faser mødes: overflade, dråbe og luft.

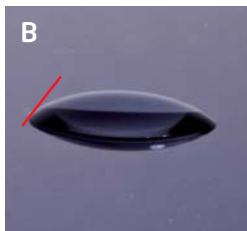
Lidt simplificeret kan vi forstå kontaktvinklen som resultatet af en kamp mellem vanddråben, der forsøger at holde en kuglerund form, og den underliggende overflade, som forsøger at trække vandet ud.

- Væsken har en bestemt *overfladespænding*. Vandmolekyler tiltrækker hinanden og vil helst have så mange nabomolekyler som muligt. De molekyler, der er nær overfladen, har færre naboer og bliver derfor trukket ind mod midten i et forsøg på at gøre overfladen mindst mulig (boks 3). Resultatet er, at den naturlige form af en vanddråbe er kuglerund.
- Overfladen har en bestemt *overfladeenergi*, som svarer til væskers overfladespænding. Hvis overfladeenergien er høj, vil vandmolekylerne typisk gerne sidde tæt på overfladen, som vi derfor kalder hydrofil. En hydrofil overflade forsøger at trække vanddråber ud over et stort areal, mens dråbernes overfladespænding forsøger at gøre arealet så lille som muligt. Hvis overfladen har en lav overfladeenergi, er den i stedet hydrofob.

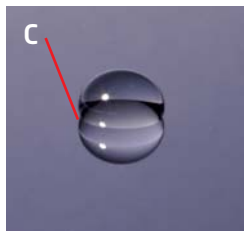
Både overfladespænding og overfladeenergi er energi per areal. For vanddråben er overfladespændingen ganske simpelt, hvor mange joule det koster at øge vanddråbens areal med en kvadratmeter. Det er væskens overfladespænding i forhold til overfladens overfladeenergi, der bestemmer kontaktvinklen (boks 3), og dermed om vandet ligger som perfekt runde perler oven på (som i lotuseffekten) eller spredes ud (som for antidugoverfladen). Du kan med det blotte øje se på en overflade, om det er vanddråbens overfladespænding eller den underliggende flades overfladeenergi, der dominerer; Du skal blot se på, om dråberne ser flade eller runde ud. Man kan groft inddele overflader i fire klasser, efter hvordan vanddråberne spreder sig på overfladen vurderet ud fra kontaktvinkelmålinger (figur 11).



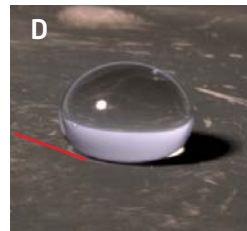
A. Superhydrofil overflade. Nanostruktureret silicium uden overfladebelægning. Kontaktvinklen mellem vandet og overfladen er nul, og vandet suges ned i overfladen. Denne type overflader har en antidug-effekt.



B. Hydrofil overflade. Glat silicium uden overfladebelægning. Vands kontaktvinkel til overfladen er mellem 10° og 70° . Hydrofile overflader vædes let af vand.



C. Hydrofob overflade. Glat silicium med vandafvisende teflonlag. Vand har en kontaktvinkel mellem 70° og 160° .

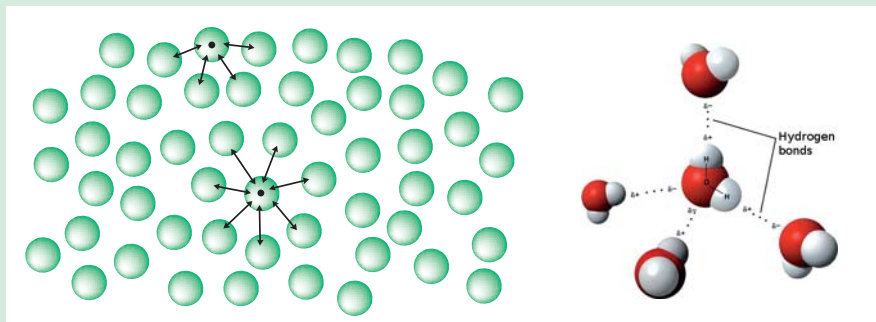


D. Superhydrofob overflade. Nanostruktureret silicium med vandafvisende lag. Kontaktvinklen mellem vand og overfladen er over 160° , og dette giver en stærk selvrensende effekt som hos lotusblomsten.

Figur 11. Eksempler på de fire klasser af overflader baseret på vands kontaktvinkel til de forskellige overflader.

Boks 3. Væskers overfladespænding

Molekyler i væsker holdes sammen af intermolekylære kræfter. Figuren til venstre herunder viser, hvordan molekyler i midten af en væskedråbe mærker de intermolekylære kræfter til alle sider, hvorimod molekyler på dråbens overflade kun er påvirket af molekylære kræfter på de sider, der vender ind mod dråben. For at 'pakke' flest muligt af dråbens molekyler i midten forsøger dråben at reducere overfladearealet mest muligt ved at trække sig sammen til en kugle. Man kan sammenligne det med, at dråben er spærret inde i en elastisk hinde. Overfladespændingen er et mål for, hvor stærk 'hinden' er, det vil sige, hvor svært det er at bryde dråbens kugleform for en bestemt væske.



Figur 12. Illustrerer hvordan molekyler i væsker holdes sammen af intermolekylære kræfter. Hydrogenbindingerne mellem vandmolekyler er specielt kraftige.

De intermolekulære kræfter mellem vandmolekyler er stærkere end de fleste andre væske, fordi vandmolekylerne er *polære*. Det skyldes, at elektronerne fordeler sig asymmetrisk mellem oxygen- og hydrogenatomerne, så oxygen bliver lidt mere negativt, mens hydrogenatomerne bliver lidt mere positive. Kræfterne mellem de polære atomerne kaldes for hydrogenbindinger, og dannes mellem oxygen- og hydrogenatomer i to tilstødende vandmolekyler. Vand har derfor en meget høj overfladespænding i sammenligning med de fleste andre væsker (*figur 13*).



Figur 13. Vands overfladespænding er så høj, at det kan være svært at bryde igennem overfladen. På billedet ses en papirclips flydende på vandoverfladen.

Ru overflader får det glatte lag

Vi har før nævnt, at lotuseffekten virker ved en kombination af et vandafvisende vokslag, og små pukler som vandet ligger oven på. Nu vil vi se lidt nærmere på, hvorfor puklerne virker vandafvisende. Dette er vigtigt at forstå, for her ligger nøglen til at lave overflader, der har ekstreme egenskaber som for eksempel at være langt mere glat end selv den bedste *teflonpande*.

En overflade, der er glat at røre ved og se på, kan sagtens ligne de franske alper i et kraftigt mikroskop. Næsten alle overflader er ru på mikro- eller nanoskala, og den ru struktur har en stor betydning for vædning af overfladen. Ved bevidst at kontrollere overfladens struktur på nanoskala kan vi lave vores egne enten vandelskende eller -afvisende overflader. En af de mest besynderlige ting ved ru mikro- og nanostrukturer er nemlig, at nøjagtig det samme mønster kan gøre en overflade *enten* vandsugende som en svamp *eller* vandskyende som fjerene på en gås. Samme struktur, men vidt forskellig effekt. Vi kalder de to drastisk forskellige fænomener for henholdsvis *kapillareffekten* og lotuseffekten. Vi starter med at se på lotuseffekten, hvor vandet ligger oven på den ru overflade.

Lotuseffekten: Som vand på en gås

En gås kan svømme i lang tid, uden at vandet trænger ind i fjerdragten. Det skyldes, at luftlommer i fjerdragten gør den vandafvisende. Den samme forklaring gælder for en skøjteløber – altså insektet, der 'går' på vandet på sine spidse ben, der kan være op til 20

cm lange. Hvis vi ser på skøjteløberens ben i et mikroskop, opdager vi en tæt skov af fine hår. Både gåsefjer og skøjteløberens hårfine struktur holder takket være vands store overfladespænding vandet på afstand (figur 14).



Figur 14. Både skøjteløberens ben og gåsens fjer er vandafvisende. Det betyder, at skøjteløberen kan gå på vandet (selv når der er to af dem!) og at gåsen aldrig bliver våd. Luftlommerne mellem hår eller fjer holder vandet på afstand.

Som vi beskrev i sidste afsnit, afgøres vands tilbøjelighed til at sprede sig ud på en overflade af forholdet mellem vandets overfladespænding, det vil sige, hvor stor et *energitab* vandet har ved at øge sit areal, og overfladens overfladeenergi, der er et mål for, hvor stor en *energievinst* vandet opnår ved at sprede sig ud på overfladen. Vanddråber, der ligger oven på et lotusblads pukler, opnår ikke nogen større energiegavn ved at sprede sig ud over et større område. Så længe dråberne bliver oven på puklerne, skal vandet bruge alt for meget energi på at dække det større areal, uden at det får nogen energiegavn fra kontakt med bladets overflade. Derfor forbliver vandet på den kuglerunde form. Effekten kan være så ekstrem, at overfladen bliver superhydrofob med en kontaktvinkel større end 160 grader (figur 11D). De små hår på skøjteløberens ben har samme effekt, her er billedet bare vendt på hovedet: Hårene holder skøjteløberen på afstand af vandet, der afviser skøjteløberens ben, omtrent som hvis insektet løb på is.

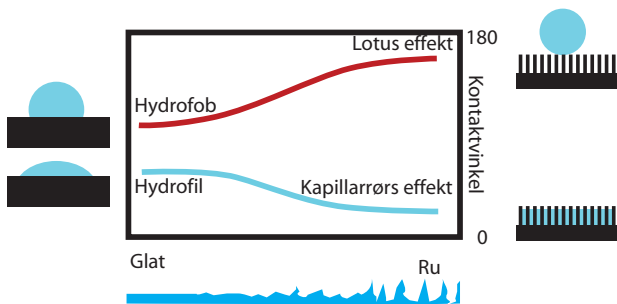
For at opsummere: Så længe vand ligger oven på pukler, er der altså en større energiegavn at hente fra vandets egen overfladespænding end fra den underliggende overflades overfladeenergi. Grunden til, at vandet bliver oven på lotusbladets pukler, skyldes bladets tynde vokslag, som vi har nævnt tidligere. Hvis voksen fjernes, bryder lotuseffekten sammen. I stedet siver vandet ned mellem puklerne, og overfladen bliver nu *superhydrofil*. Dette fænomen kaldes for kapillareffekten, og den beskriver vi nærmere i næste afsnit.

Kapillareffekten: Som vand i en svamp

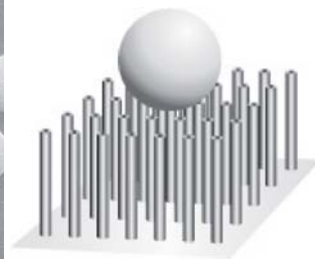
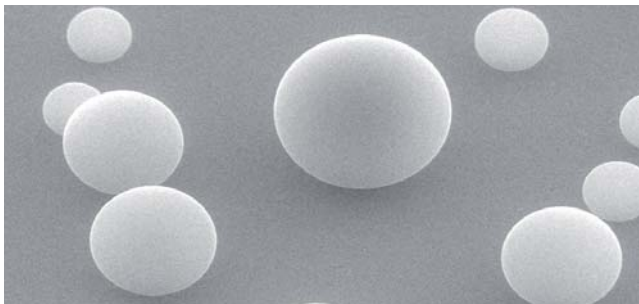
Hvis det lykkes vandet at sive ned i mellemrummene, fordi overfladen ikke er tilstrækkelig hydrofob, bliver kontakten mellem vanddråben og overfladen pludselig meget større, end

hvis overfladen var glat. På en glat overflade rører vanddråben kun overfladen under den, mens den på en puklet overflade også har kontakt til puklernes sidevægge. Energigegnskabet fra før ser derfor nu helt anderledes ud. Energigevinsten for vandet ved at sprede sig ud på den nanostrukturerede overflade er langt større, end hvis overfladen var glat, og i ekstreme tilfælde er materialets overflade nu superhydrofil (figur 11A). En superhydrofil overflade har en kontaktvinkel så tæt på nul grader, at vi slet ikke kan måle den. På en sådan en overflade spredtes vandet lynhurtigt ud mellem nålene, akkurat som når en vanddråbe suges ind i en svamp eller et stykke køkkenrulle. Dette kaldes kapillareffekten, og det er den samme effekt, der gør det muligt for træer at suge vand helt op i 30 meters højde.

Vi har altså nu set, at den samme nanostrukturerede overflade både kan være hydrofob og hydrofil. Overfladebelægningen afgør overfladens evne til at frastøde eller tiltrække vandet. For eksempel er lotusblomsten vandafvisende på grund af det tynde vokslag. Overfladens nanostrukturer virker blot som forstærkere, der gør hydrofile overflader superhydrofile og hydrofobe overflader superhydrofobe som lotusbladenes pukler. Den forstærkende effekt er illustreret i figur 15. Man kan også lave ru superhydrofobe overflader ved hjælp af sylspidse carbonnanorør. Vandet lægger sig her som kugler oven på de skarpe spidser (figur 16).



Figur 15. Grafen viser, hvordan graden af både den hydrofobe og hydrofile egenskab af en overflade forstærkes af overfladens struktur målt ved ændringer i kontaktvinklen.



Figur 16. Vanddråber, der ligger på en måtte af carbonnanorør. Her forstærker de sylspidse nanorør overfladens hydrofobe effekt og skaber en superhydrofob overflade.

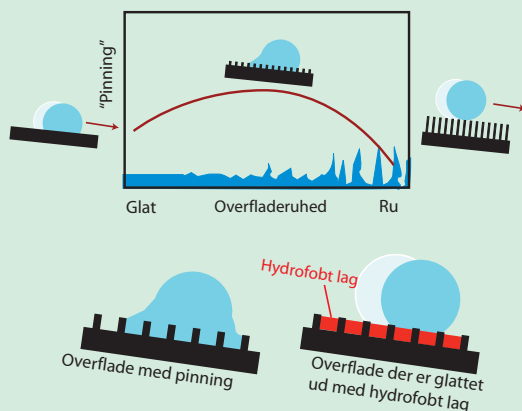
Moderat ruhed får dråberne til at hænge fast

Hvilken type nanostruktur er så bedst til at få vanddråber til at prelle af? Lad os starte med den dårligste type, den man i hvert fald ikke skal vælge. Hvis du vil have vanddråber til at hænge fast på din forrude, skal overfladen være moderat ru, det vil sige have masser af små fremspring, som dråberne bliver fanget af, men som hverken er høje eller spidse nok til, at dråberne bliver liggende oven på (lotuseffekten) eller bliver suget ned imellem (kapillareffekten).

Desværre er en bilrude lige præcis sådan en overflade. Det vil sige, at næsten lige meget hvad man gør ved en bilrude, kan det ikke blive værre. En almindelig glaserude er ikke så hydrofil, at vanddråberne trækkes ud til en glat film, og heller ikke så hydrofob, at de preller af. Vanddråberne bliver i stedet naglet til overfladen af fremspringene. En af strategierne til at gøre glaseruder vandafvisende er at kombinere en udglatning af fremspringene med et hydrofobt materiale, hvilket man kan gøre for eksempel med voks eller silikone. Vanddråberne ligger nu på en mere hydrofob overflade med færre og mindre fremspring og glider derfor af (boks 4). En del af de nanoproducter til overfladebehandling mod snavs eller dug, man kan købe i Danmark, er baseret på denne effekt. Pudsigt nok kan man i Asien købe produkter til samme formål, men som virker stik modsat. I Japan er det for eksempel mere populært at gøre glaseruderne *superhydrofile*, så vandet dækker hele ruden som en tynd film. Man kan nemlig se lige så godt igennem en ubrudt vandfilm, som igennem en vandfri bilrude, når blot vandfilmen er tynd nok. Det er nemlig kun vand på dråbeform, som bryder lyset og derved forstyrrer udsynet, som vi så i afsnittet med TiO_2 -overfladerne. Når det drejer sig om sigtbarhed, er det værste altså hverken en superhydrofil eller superhydrofob rude, men derimod glas med en overflade, der er hverken det ene eller det andet.

Boks 4. Pinning

Ru overflader er ikke altid lykken. Vanddråber kan i stedet for at glide af overfladen hænge fast i fremspringene. Det kaldes for 'pinning'. Kunsten er at gøre overfladen enten meget ru (superhydrofob) eller meget glat (superhydrofil). I figuren nedenfor viser den røde kurve, hvordan pinningeffekten er størst på overflader, der ligger midt imellem meget glatte og meget ru overflader. Nedenunder ses et eksempel med en ru overflade, hvor fremspringene er glattet ud med et hydrofobt lag (for eksempel voks).

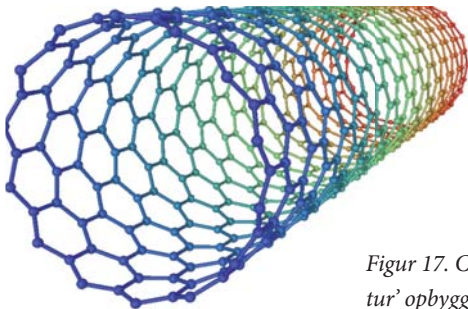


Nanorør bryder overfladekræfterne

Som vi har set, kan overfladeegenskaber ændres blandt andet med mikro- og nanopartikler, voks og TiO_2 . Nu skal vi se på, hvordan man laver superru overflader ved at dyrke 'nanogræs' af carbonnanorør (figur 17 og 18).

Når man arbejder i nanoverdenen, er man nødt til at forholde sig til en meget forstyrrende egenskab, nemlig den at ting klistrer sammen på nanoskala blandt andet på grund af *van der Waals*-kræfter. *Van der Waals*-kræfter er svage kræfter, der virker mellem alle molekyler. I den makroskopiske verden mærker vi ikke så meget til dem, men når partiklerne bliver små nok, det vil sige, jo større overfladen er i forhold til rumfanget, så tager *van der Waals*-kræfterne over og får nanopartikler til at klistre til næsten alle overflader. Det kan du læse mere om i kapitel 7. Denne klistereffekt gør det vanskeligt at løfte og lægge ting fra sig, og forskerne arbejder derfor ihærdigt på at fremstille slip-let overflader. Her kommer nanorør ind i billedet. Rørene er på grund af deres lange og tynde form perfekte som 'fakirnåle', der bryder *van der Waals*-kræfterne mellem overfladen og nanopartiklerne.

Nanorør fremstilles ved, at man først placerer nanopartikler af nikkel på en siliciumoverflade. Derefter varmes det hele op i en carbonholdig gas som for eksempel metan, hvorved der gror et carbonnanorør op fra nikkelpartiklen. Ligesom vanddråben, der forsøger at finde en form, der giver flest bindinger til flest mulige vandmolekyler og dermed mindst mulige overflade, er nanorørets smukke og ekstremt stærke struktur en konsekvens af, at carbonatomerne gerne vil være bundet til så mange nano-carbonatomer som muligt. Den struktur, som giver den laveste totale energi for et lille antal carbonatomer, er et rør med den karakteristiske hønsenetstruktur (figur 17).



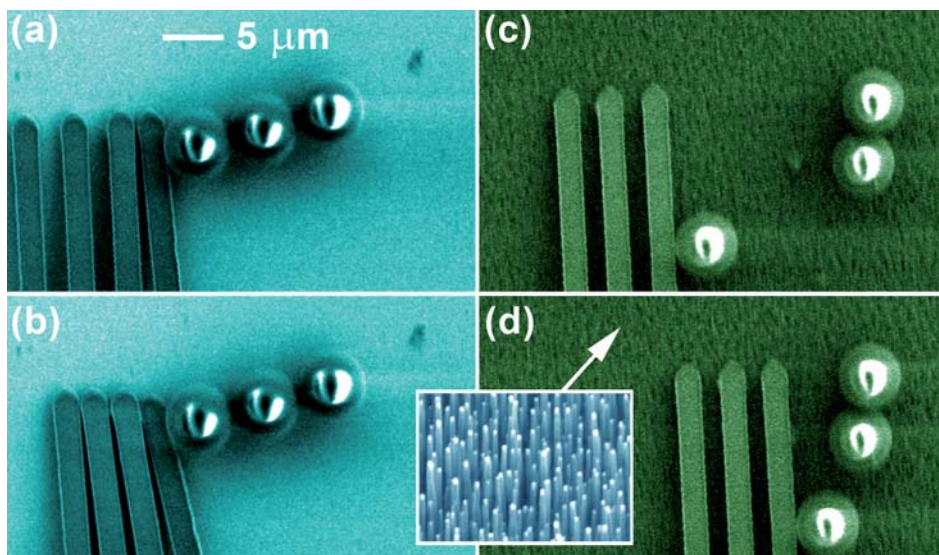
Figur 17. Carbonnanorør har en karakteristisk 'hønsenetstruktur' opbygget af hexagonale carbonenheder.

Vi har nu fremstillet nanorørene. Lad os se på, hvordan de klarer sig i konkurrence med en teflonoverflade i kampen om at bryde overfladens *van der Waals*-kræfter (figur 18).

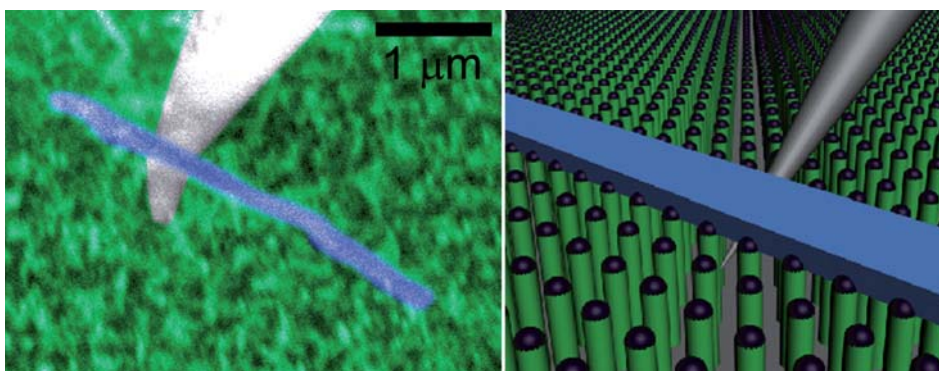
For at sammenligne teflon og carbonnanorørene spredte vi en opløsning med latexkugler med en diameter på $5 \mu\text{m}$ ud på forskellige overflader. Derefter skubbede vi til kuglerne med meget små glasbjælker. Ved at holde øje med hvor meget bjælken skal bøje, for at kuglerne river sig løs, kan vi måle, hvor godt de sidder fast.

Resultaterne var klare. På glas, silicium og guldoverflader sad latexkuglerne ubehjælpeligt fast. Selv på teflon kunne vi kun akkurat vriste kuglerne fri, og ikke uden at bjælkerne

bøjede en del, som billedet i *figur 18* viser. Når vi derimod spredte kuglerne ud på skoven af carbonnanorør, var der en enorm forskel. Her kunne vi skubbe rundt med kuglerne, som om de var små fodbolde, uden modstand overhovedet. Denne opdagelse betyder, at vi på en overflade af carbonnanorør kan løfte og flytte rundt på en række yderst skrøbelige nanostrukturer, uden at de går i stykker. *Figur 19* viser en sådan skrøbelig organisk nano-bjælke, der ligger på en skov af nanorør, og som vi let løfter af ved at stikke en skarp spids ind under fiberen. Hidtil var det aldrig lykket at flytte sådanne bjælker fra underlaget uden at ødelægge dem.



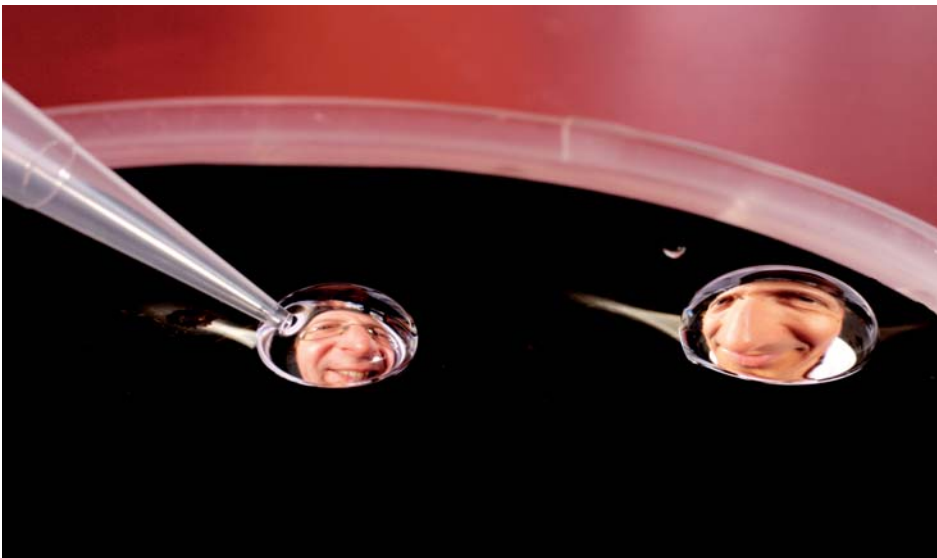
Figur 18. Latexkugler på en overflade af teflon klistrer fast til overfladen. a) og b) viser, hvordan de små glasbjælker bøjer uden at kunne flytte kuglerne. I c) og d) ligger latexkuglerne på en skov af carbonnanorør, og her kan glasbjælkerne let skubbe kuglerne rundt.



Figur 19. En 100 nm bred bjælke ligger på et underlag af carbonnanorør. Bjælken kan let løftes af overfladen, fordi nanorørene forhindrer bjælken i at klistre fast til overfladen.

Perspektiver

Der er et stort behov for vand- og olieafvisende overfladebehandlinger ikke bare i biler og køkkener, men også til 'fedtfingre-fri' mobiltelefon- og computerskærme, graffiti-afvisende facader samt en lang række andre materialer. Som vi har set, er det desuden vigtigt at lave overflader, der bryder de intermolekylære kræfter, når man skal arbejde på nanoskala. For samfundet er der store økonomiske, helbredsmæssige og miljømæssige gevinster ved superhydrofile og -fobe overflader. Rengøringsmidler – især dem man bruger industrielt – er ofte både forurenende og sundhedsfarlige, og hvis man kan nedbringe forbruget af dem er det godt for både mennesker og miljø. Superglatte nanostrukturerede overflader kan også reducere brændstofforbruget hos skibe og maskiner, hvilket kan blive meget vigtigt i en fremtid, hvor energi og ressourcer bliver knappe og derfor dyrere. Nanostrukturerede overflader kan også forhindre bakterier i at sætte sig fast på eksempelvis fabrikationsudstyr på slagterier og operationsborde på hospitaler. Listen over anvendelsesmulighederne er lang og vil formentlig kun blive længere, efterhånden som vi bliver bedre til at udnytte samspillet mellem overfladers struktur og kemiske egenskaber. Ved at tegne mikro- eller nanostrukturer i overflader kan man få dem til at opføre sig på måder, som slet ikke kan lade sig gøre med almindelig kemi. Dette princip bruges tusindvis af steder i naturen, ikke bare i lotusblomster og gåsefjer. Nanoteknologien gør det muligt at efterligne disse fantastiske løsninger og lave overflader, selv ikke naturen kan hamle op med.



Kapitlets forfattere. Fra venstre: Lektor Mogens Havsteen Jakobsen og Lektor Peter Bøggild.