

文章编号: 1000-324X(2008)04-0745-04

超疏水 - 亲水 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 涂层制备及其表面浸润性研究

李 达¹, 张曰理¹, 肖文佳¹, 杨洋溢², 何振辉¹

(中山大学 1. 光电材料与技术国家重点实验室; 2. 化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘 要: 采用简单的涂抹方法, 在衬底上制备了 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 涂层; 经不同温度退火和 120°C 放置处理, 得到了浸润性从超疏水到亲水, 其表面接触角从 152.5° 到 43.6° 变化的 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 涂层表面; 通过扫描电镜分析, 研究了不同退火温度下涂层表面微观结构变化对表面浸润性的影响. 结果表明: $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 涂层表面晶粒和孔洞尺寸变化是导致其表面浸润性从超疏水到亲水变化的主要原因, 而包含纳米颗粒的阶层结构导致亲水 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 涂层表面呈现出超疏水性.

关 键 词: $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$; 涂层; 异质结构; 表面浸润性

中图分类号: TB383, O647 **文献标识码:** A

Fabrication and Investigation of Superhydrophobic-Hydrophilic $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Coatings

LI Da¹, ZHANG Yue-Li¹, XIAO Wen-Jia¹, YANG Yang-Yi², HE Zhen-Hui¹

(1. State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies/School of Physics & Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China; 2. The School of Chemistry and Chemical Engineering of Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ coatings were fabricated on Al_2O_3 substrates with a simple spin coating method. These coatings were annealed at different temperatures and then kept in air at 120°C for several days. The microstructures of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ coatings were studied by using SEM. $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ coatings display distinct wettability from superhydrophobicity to hydrophilicity, the corresponding surface contact angles change from 152.5° to 43.6° . The SEM observation indicates the size change of crystal grains and cavities of rough surfaces is the main reason why the wettability of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ coatings changes from superhydrophobicity to hydrophilicity, and the intrinsically hydrophilic material performs non-wetting due to rough hierarchical structure with nano-particles.

Key words: $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$; coating; hierarchical structure; wettability

1 引言

表面润湿作为一种界面现象是固体表面的重要特征之一, 它在自然界生物活动、工农业生产和日常生活中都起着重要的作用. 人们通过对自然界生物, 如: 荷叶^[1], 水黾腿^[2]等表面结构的研究, 了解到材料表面微细结构对其表面浸润性有着极大的影响. 近年来, 随着材料制备技术与表面处理工

艺的发展, 人们仿效自然生物表面, 通过采用各种方法, 如: 光刻蚀^[3], 模板挤压^[4], 溶胶 - 凝胶^[5], 化学气相沉积^[6], 控制表面氧化^[7]等方法构造出了粗糙表面, 并在粗糙表面修饰低表面能物质获得了一系列超疏水表面. 另外, 人们还利用温度^[8]、光照^[9]、电压^[10]等来控制材料表面浸润性的变化. 但从材料制备上来看, 在同一种材料上构造一系列浸润性变化可控的固体表面的报道则相对较少. 近

收稿日期: 2007-07-27, 收到修改稿日期: 2007-10-26

基金项目: 国家自然科学基金 (50372085); 广东省科技计划项目 (2006A1100100)

作者简介: 李 达 (1980-), 男, 硕士. 通讯联系人: 张曰理. E-mail: stszy1@mail.sysu.edu.cn

来, Zorba 等^[11]报道通过控制飞秒激光流制备了一系列浸润性从疏水到亲水变化的硅表面, 接触角从 130° 到 66° 变化. Zhou 等^[12]在磁控溅射过程中通过控制衬底温度来控制材料表面形貌并最终实现表面浸润性的变化. 通过这些过程, 人们制备了一系列浸润性在不同程度变化的表面, 但是, 这些过程存在着不易实现或者费用较高的缺点.

在浸润理论方面, Wenzel 较早地对疏水表面进行了研究, 认为粗糙表面的存在使得实际上固液的接触面要大于表观几何上观察到的面积, 于是在几何上增强了疏水性 (或亲水性), 即疏水材料更疏水, 亲水材料更亲水, 这一结论曾经解释了许多自然和实验现象. 后来, Cassie 指出, 疏水表面上的液滴并不能填满粗糙表面上的凹槽, 在液珠下将有被截留的空气存在, 于是, 表观上的液固接触面其实是由固液和气液接触面共同组成. 2000 年, Herminghaus^[13]提出如果材料表面的微凹槽能够使得液体在其表面悬挂, 则具有阶层结构的表面粗糙结构能够使任何表面变得不被浸润, 也就是说即使是亲水材料只要具有这种阶层结构, 也可以实现材料表面由亲水到疏水的转变.

本工作采用一种简单有效方法, 在陶瓷衬底上制备出了 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 涂层, 在不同的温度下对涂层材料退火, 得到一系列粗糙表面, 在 120°C 左右烘箱中保存数天, 则可得到浸润性由超疏水到亲水变化的涂层表面, 接触角从 152° 到 43° 变化.

2 实验

2.1 材料制备

2.1.1 粉体的制备

实验以乙酸钙, 硝酸铋和钛酸丁酯为原料, 以乙酸和乙二醇甲醚为溶剂, 首先按一定计量比称取乙酸钙和硝酸铋, 溶入冰醋酸, 充分搅拌直至完全溶解; 把适量钛酸丁酯缓慢注入乙二醇甲醚, 加热搅拌, 将上述两种溶液混合并加热搅拌得到透明溶液, 让溶液静置一个星期, 60°C 水浴加热 8h 得到含水量较少的湿凝胶, 在盛凝胶的玻璃杯中加无水乙醇并静置数个小时, 重复这一过程数次, 把其中水置换出来, 此时再将凝胶放在 120°C 烘箱中烘干得到干凝胶, 磨碎干凝胶, 最后在 600°C 空气中退火 2h 得到精细微粉.

2.1.2 涂层的制备

以 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 粉体和主要成分为聚丙烯酸脂的不干胶为原料, 混合并研磨 1h, 对混合物超声分散, 使粉体均匀地分布于胶中, 将混合物涂抹于

Al_2O_3 , SiO_2 等衬底上, 在 650°C 下烧结 2h, 并随之分别在 700, 800, 900, 1000, 1100 及 1200°C 温度下退火 4h, 把退火后的样品放置在 120°C 鼓风干燥箱中保存数天.

2.2 性能表征

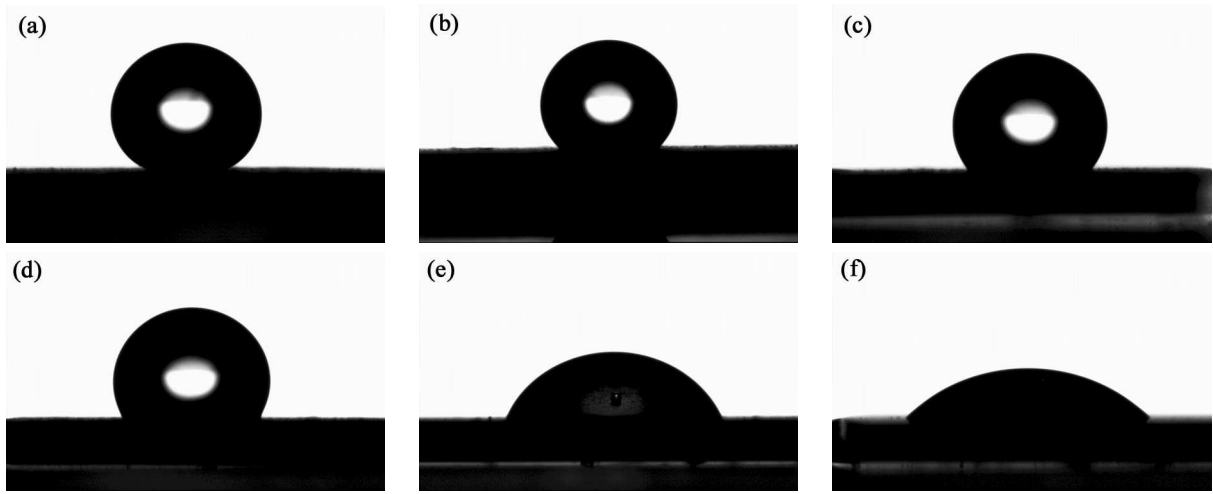
采用接触角测量仪 (OCA20, Dataphysics Inc.) 在室温下测量材料表面静态接触角的大小, 所滴去离子水水滴大小为 5 μL , 另外用扫描电镜 (JSM-6330F) 观测涂层表面微观结构.

3 结果和讨论

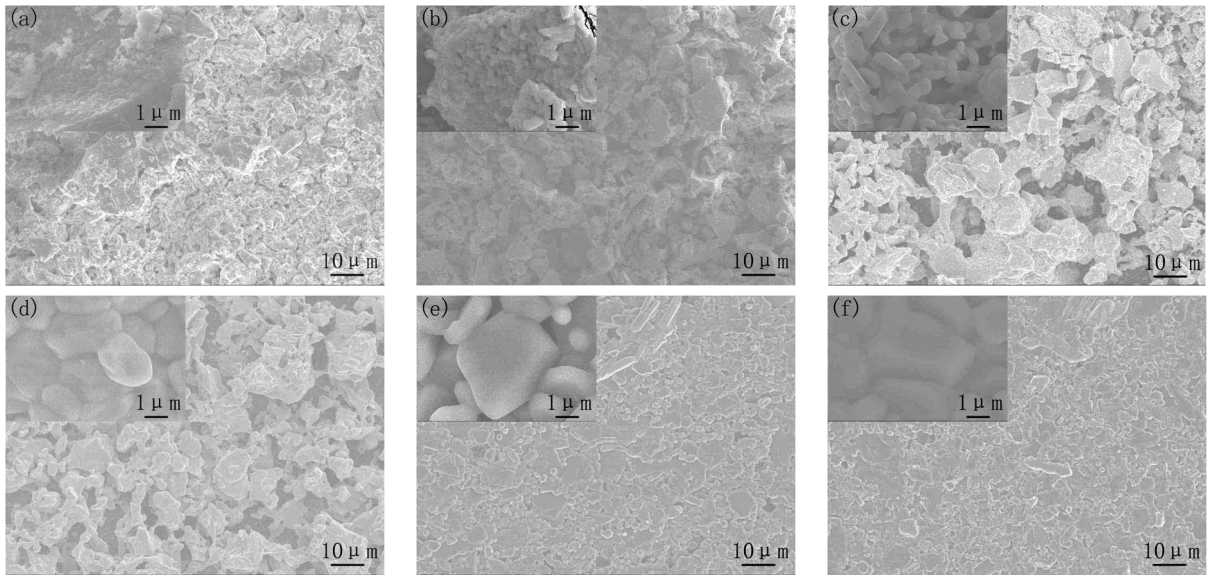
图 1 是 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 涂层表面进行接触角测量的水滴图. 图中 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 涂层的退火温度分别为 (a) 700 °C, (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C, (e) 1100°C, (f) 1200°C, 其相对应的接触角分别为 (a) 152.5° \pm 0.7°, (b) 138.9° \pm 0.3°, (c) 129.3° \pm 1.2°, (d) 118.5° \pm 0.9°, (e) 65.5° \pm 2.7°, (f) 43.6° \pm 1.6°. 由此可以看出: 随着退火温度的升高, 涂层表面趋向亲水性, 从而出现从超疏水到亲水的变化.

图 2 为不同退火温度下 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 涂层表面的扫描电镜照片, 其中, 700°C 退火的材料表面 (a) 呈现出众多微米级的团聚, 而这些团聚又由更为细小的晶粒组成, 其晶粒尺寸分布在 40~60nm 之间, 这些密布的纳米突起间的孔隙较小; 随着退火温度的升高, 晶粒长大, 晶粒间孔隙也变大, 如图 2(b),(c) 和 (d), 团聚之间有大的“沟壑”存在, 这表明由于晶粒生长明显, 各团聚在交连、合并的时候造成了某些孔隙消失以及大的孔隙出现; 随着退火温度的进一步升高, 如图 2(e) 和 (f), 晶粒进一步长大, 晶粒间孔隙继续变大, 各团聚相互交连覆盖, 最终连成一片, 显示出形貌一致的表面.

Herminghaus 提出, 对于多阶层结构的表面, 如果材料表面的微凹槽能够使得液体在其表面悬挂, 下一级结构的引入能进一步改善上一级结构的疏水性, 具有阶层形式的表面粗糙结构能够使任何表面变得不被浸润. 而 700°C 退火的 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 涂层表面正是属于这一种情况. 尽管本身是亲水材料, 即平滑表面是亲水的, 但是在 700°C 退火的 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 涂层表面呈现出了阶层形式的表面粗糙结构, 表面晶粒细小, 晶粒间孔隙较小, 能有效截留空气, 从而阻止液滴渗入孔隙. 让刚退完火的 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 涂层材料在 120°C 左右烘箱中保存数天, 其主要目的是让粗糙表面能获取大量空气分子以形成气膜, 在滴水时, 由于气膜的存在, 液体被

图 1 不同退火温度下 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 涂层表面的水滴图Fig. 1 Photographs of water droplet on $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ coatings annealed at different temperatures

(a) 700°C; (b) 800°C; (c) 900°C; (d) 1000°C; (e) 1100°C; (f) 1200°C

图 2 不同退火温度下 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 涂层表面的 SEM 照片Fig. 2 SEM images of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ coatings annealed at different temperatures

(a) 700°C; (b) 800°C; (c) 900°C; (d) 1000°C; (e) 1100°C; (f) 1200°C

粗糙表面的纳米级突起和夹在孔隙中的空气分子托起, 不至于渗入表面。

实际上, 液滴与材料的接触面可以看成是由固 / 气、气 / 液接触面及固 / 液接触面组成的复合等效接触面, 所以, 也可以从固、液、气接触面界面张力分析来给出解释。在应用杨氏模型来表达接触角时, 相应的固 / 液接触面界面张力, 应该用等效的界面张力来代替, 即^[14],

$$\gamma_{\text{fsl}} \approx f\gamma_{\text{lv}} + fg_{\text{sv}}\gamma_{\text{sv}} + (1-f)g_{\text{sl}}\gamma_{\text{sl}} \quad (1)$$

式中 f , γ_{lv} , γ_{sv} , γ_{sl} , g_{sv} , g_{sl} 分别是气 / 液接触面所占比例, 气 / 液、固 / 气、固 / 液界面张力, 固 / 气界面粗糙度及固 / 液界面粗糙度。此时应用杨

氏方程, 得到:

$$\cos\theta_A = (\gamma_{\text{sv}} - \gamma_{\text{fsl}})/\gamma_{\text{sl}} = 1 + \cos\theta_l - (\gamma_{\text{fsl}}/\gamma_{\text{sl}}) \quad (2)$$

式中 θ_A , θ_l 分别表示表观接触角和本征接触角。从 (2) 式可以看出, 当 γ_{fsl} 的值增大到一定程度, 亲水材料也可以显示超疏水特性, 这与 Herminghaus 得到的结论一致。当阶层结构表面的纳米突起尺寸较小时, 液体能“坐”在各突起上而不进入凹槽, 液体与材料表面实际接触面积很小, 而微米结构的存在使得表面疏水性进一步改善, 表观接触角最终超过 150° 。当突起尺寸达到微米级, 如图 2(d), 涂层表面表观接触角减小到 118.5° 。

随着退火温度的升高, 材料晶粒长大, 晶粒

间孔隙增大,当表面微槽再也不能有效地托起液体,为使系统能量最低,水分子渗入孔隙,将其中空气分子挤出,液体与材料接触面积增大,越粗糙的表面越亲水,材料表面趋向亲水性.如:1100°C,1200°C退火的 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 涂层表面,水分子和材料接触比较充分,接触角从65.6°变化到43.6°,这与Wenzel的理论也是一致的.

4 结论

以 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 铁电微粉和不干胶为原料,经过研磨、分散、涂抹、退火等工艺制备了一系列不同退火温度处理的 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 涂层;其接触角测量与扫描电镜观察结果表明:不同退火温度处理的 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 涂层,涂层表面晶粒和孔隙的大小不同,其相对应的表面浸润性也不同,涂层表面浸润性随表面晶粒和孔隙的增大,出现由超疏水到亲水变化,相对应的接触角也由152.5°变到43.6°.实验和理论分析结果表明:通过改变阶层结构表面晶粒及其间孔隙尺寸大小,可以实现表面浸润性从超疏水到亲水的变化,通过构造由纳米突起构成的阶层结构表面,可使本征亲水材料表面显示超疏水特性,较好地验证了Herminghaus提出的

理论.

参考文献

- [1] Barthlott W, Neinhuis C. *Planta*, 1997, **202** (1): 1–8.
- [2] Gao X F, Jiang L. *Nature*, 2004, **432** (4): 36.
- [3] Oner D, McCarthy T J. *Langmuir*, 2000, **16** (20): 7777–7782.
- [4] Feng L, Li S H, Jiang L, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41** (7): 1221–1223.
- [5] Tadanaga K, Kitamuro K, Minami T, *et al.* *Chem. Lett.*, 2000, **29** (8): 864–865.
- [6] 李欢军, 王贤宝, 江雷, 等. 高等学校化学学报, 2001, **22** (5): 759–761.
- [7] 钱柏太, 沈自求 (QIAN Bai-Tai, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (3): 747–752.
- [8] Sun T L, Wang G J, Jiang L, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43** (3): 357–360.
- [9] Feng X J, Feng L, Jiang L, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126** (1): 62–63.
- [10] Xu L B, Chen W, Yan Y S, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44** (37): 6009–6012.
- [11] Zorba V, Persano L, Pisignano D, *et al.* *Nanotechnology*, 2006, **17** (13): 3234–3238.
- [12] Zhou Y, Wang B, Song X, *et al.* *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**: 2690–2694.
- [13] Herminghaus S. *Europhys. Lett.*, 2000, **52** (2): 165–170.
- [14] Xiao W J, Huang Z C, He Z H. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89** (8): 083101-1-3.