

Al₂O₃ 微滤膜的超疏水改性研究

侯维敏, 于 云, 胡学兵, 于 洋, 米 乐, 宋力昕

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 特种无机涂层重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 采用多层自组装技术在 Al₂O₃ 微滤膜表面制备 TiO₂ 纳米涂层, 并利用 1H,1H,2H,2H-全氟辛基乙基三乙氧基硅烷(PFDS)对其表面进行氟化处理, 获得超疏水改性膜。通过 X 射线衍射仪, 傅立叶变换红外光谱仪, 原子力显微镜, 水接触角测试仪和扫描电子显微镜对改性膜进行表征。分析了 TiO₂ 纳米涂层的晶体结构, 探讨了 TiO₂ 沉积时间与改性膜表面粗糙度和疏水性之间的关系, 研究了 PFDS 改性次数对膜表面形貌和疏水性能的影响规律。结果表明: 在 600℃ 退火 1 h 后, 获得锐钛矿结构的 TiO₂ 纳米涂层。随 TiO₂ 沉积时间的延长, 膜表面粗糙度增大, 水滴在膜表面的接触由 Wenzel 状态转变为 Cassie 状态; 当 TiO₂ 沉积时间为 50 min, PFDS 改性 3 次时, 获得理想的微纳米二级超疏水表面形貌, 水接触角达到 174.5°。

关 键 词: 多层自组装; 超疏水改性; 粗糙度; 微纳米结构

中图分类号: O647

文献标识码: A

Study on Superhydrophobic Modification of Al₂O₃ Microfiltration Membrane

HOU Wei-Min, YU Yun, HU Xue-Bing, YU Yang, MI Le, SONG Li-Xin

(Key Laboratory of Inorganic Coating Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: TiO₂ nano-coating with superhydrophobic surface was initially prepared through depositing TiO₂ nanoparticles on the surface of porous Al₂O₃ microfiltration membrane by multi-layer assembly technology, then followed by a fluorination surface treatment with 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltriethoxysilane (PFDS). X-ray diffractometer (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic force microscope (AFM), water contact angle measurements (WCA) and scanning electron microscope (SEM) were used for membrane characterization. The crystalline structure of TiO₂ nano-coating was analysed. The relationship among TiO₂ nanoparticles deposition time, surface roughness and hydrophobicity was discussed. The influence of grafting time on the morphology and hydrophobicity was also researched. The result shows that with TiO₂ nano-coating anatase structure is fabricated by annealing at 600℃ for 1 h. With the increase of TiO₂ nanoparticles deposition time, the surface becomes rougher, and the state of water droplets on it transforms from Wenzel to Cassie contact. When the TiO₂ nanoparticles deposition time is 50 min and the TiO₂ coating is grafted for three times, an ideal superhydrophobic surface of micro-nanometer morphology is obtained with water contact angle of 174.5°.

Key words: multi-layer assembly; superhydrophobic; roughness; micro-nanometer morphology

材料表面疏水性由表面化学组成和表面微观结构共同决定。低的表面能和高的表面粗糙度是获得超疏水表面的两个必要条件。Barthlot 研究表明, 水滴能在荷叶表面来回滚动有两个原因: 一是荷叶表面存在低表面能的蜡状物质, 二是荷叶表面具有微纳米级的二级特征疏水结构^[1]。通常把表面接触角>150°, 滚动

角<5°的表面称为超疏水表面^[2]。由于超疏水表面具有独特的性能, 如自洁净、防腐蚀、水油分离等, 因此近年来引起了材料科学工作者的广泛关注。

制备超疏水表面有两种途径: 表面粗糙化和降低表面能^[3]。常用的表面粗糙化方法有: 等离子体刻蚀法、可升华物质微粒成孔法、化学气相沉积法、

模版技术和自组装技术^[4-9]等, 其中自组装技术具有工艺简单、不需大型昂贵设备并且可以实现大面积生产等优点, 因此获得广泛应用^[10]。Wang 等^[11]利用多层自组装技术在石英表面沉积 TiO_2 - SiO_2 纳米颗粒, 获得粗糙度随沉积次数变化的纳米结构涂层。狄志勇等^[12]利用硅氧烷水解形成具有自组装功能的硅羟基, 将硅氧烷团聚的微米粒子和聚四氟乙烯烧结形成的纳米级纤维结合, 制备了具有类荷叶形貌的粗糙表面。氟代硅烷由于其表面自由能低、化学试剂稳定性好以及分子具有与其接触点切平面垂直的方向倾向性等优点^[13], 是一种理想的表面疏水改性剂。作为常用的四大无机微滤膜之一, Al_2O_3 膜具有强度高、稳定性好和孔径分布狭窄等优点^[14], 成为膜分离领域的研究热点。本工作通过提高表面粗糙度和降低表面能两种方式相结合, 在 Al_2O_3 微滤膜表面制备超疏水改性涂层, 以期提高膜的使用效率。

1 实验部分

1.1 实验原料

TiO_2 纳米颗粒(10 nm, Aladdin); γ - Al_2O_3 多孔微滤膜(孔径=200 nm), 无水乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (AR, 国药集团); 全氟辛基乙基三乙氧基硅烷 1H,1H,2H,2H- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (97%, Alfa Aesar); NaOH(AR, 国药集团); 聚(苯乙烯磺酸)钠盐 $(\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S})_n$ (MW=70,000, Alfa Aesar); 乙酸 CH_3COOH (GR, 国药集团); 所有试剂均未再提纯。

1.2 多层自组装技术制备 TiO_2 涂层

水溶性的阳离子聚合物聚(苯乙烯磺酸)钠(PSS)具有正电荷密度高, 水溶性好等特点, 可作为组装过程中的粘附层, 提高聚合物-纳米颗粒和基体之间的结合力^[15]。组装过程中, 首先利用 3 mol/L 的 NaOH 溶液对 Al_2O_3 微滤膜基体进行处理, 使其表面附带羟基, 然后将处理好的基体放入 2 mg/mL 的 PSS 正电解液中浸泡一定时间后, 水冲洗并在氮气气氛下干燥 2 h, 放入 2 mg/mL 的 TiO_2 纳米颗粒水溶液中(pH=3)浸渍一定时间, 水冲洗并在氮气气氛下干燥 2 h, 重复上述 PSS 和 TiO_2 的沉积过程 2 次; 最后, 在 600℃ 下退火 1 h, 提高涂层与基体之间的结合力和表面颗粒的晶化程度, 最终获得锐钛矿型结构的 TiO_2 纳米涂层。

1.3 疏水改性涂层的制备

以低表面能的全氟辛基乙基三乙氧基硅烷(PFDS)作为表面疏水改性剂, 配置一定浓度的 PFDS 乙醇改性液, 调节 pH 值, 50℃ 搅拌 2 h; 在氮气气氛下, 利用浸渍法对 TiO_2 纳米涂层进行疏水改

性, 一段时间后取出, 乙醇清洗, 80℃ 干燥 4 h。重复上述过程, 获得不同改性次数的微滤膜。

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 纳米颗粒自组装后膜表面 XRD 分析

图 1 为 TiO_2 纳米颗粒自组装后, 经过 600℃ 退火 1 h, 得到的 TiO_2 纳米涂层的 XRD 图谱。从图 1 可以看出, 退火后, 在 25°、37°、48°、53°、55° 和 62° 的衍射峰为 TiO_2 特征峰, 并与锐钛矿型结构的标准图谱(JCPDS 21-1272)完全吻合, 无其他杂峰出现, 表明退火生成了 TiO_2 锐钛矿型结构的纳米涂层, 且涂层颗粒结晶效果好。此结构的 TiO_2 涂层具有光催化特性, 在紫外光的照射下, 通过氧化分解作用, 可以除去吸附沉积在膜表面和孔道中的污染物, 从而实现微滤膜膜反复利用。

2.2 PFDS 改性前后 TiO_2 涂层表面键合的变化

PFDS 改性机理如图 2 所示。锐钛矿型 TiO_2 纳米颗粒晶粒间的界面原子 Ti-O 键键长不等, 分别为 0.1937 和 0.1946 nm, Ti-O 键的不平衡使其极性很强^[16], 从而使 TiO_2 表面吸附的水分子因极化而形成表面羟基, 即表面形成 Ti-OH 基团; PFDS 分子中的硅氧烷水解形成 Si-OH 基团, 两者之间发生缩水反应形成 Ti-O-Si 基团, 在此过程中 Si-OH 自身之间也发生一定程度的缩聚反应, 形成 Si-O-Si 基团, 从而使 PFDS 分子接枝在 TiO_2 纳米颗粒表面, 形成疏水改性涂层。

PFDS 改性前后 TiO_2 纳米涂层的 FTIR 图谱如图 3 所示。改性前, Al_2O_3 微滤膜预先经过 NaOH 羟基化处理, 图谱中 3439 cm^{-1} 附近的峰主要是膜表面附带的羟基或吸附水中的羟基, 对应 -OH 的伸缩对称振动; 1638 cm^{-1} 处的吸收峰主要是膜表面吸附水中的 H-OH 键弯曲振动引起的。改性后, 在 3439 和 1638 cm^{-1} 处均无吸收峰, 表明反应过程是 -OH 基团

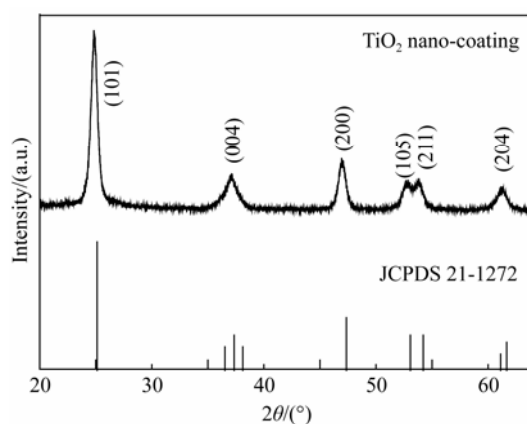


图 1 退火后 TiO_2 纳米涂层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of annealed TiO_2 nano-coating

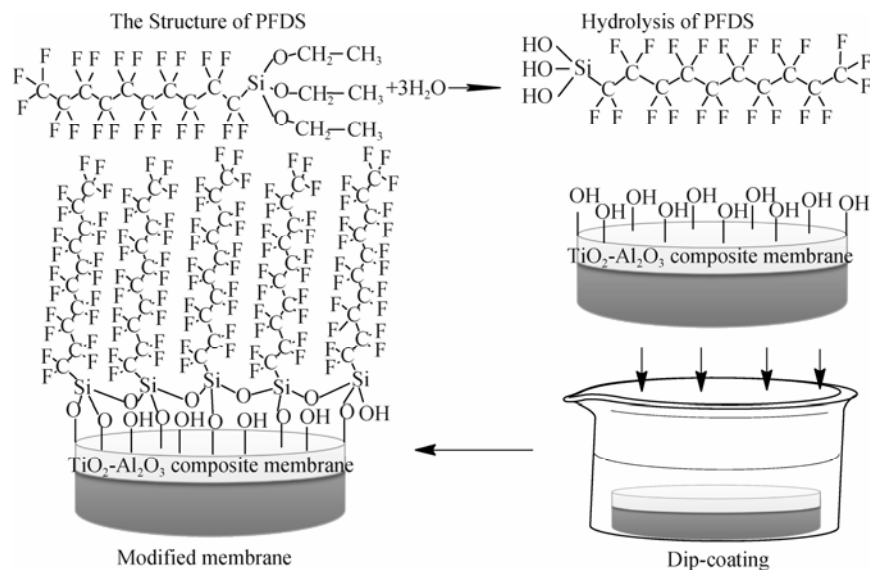


图 2 PFDS 疏水改性原理
Fig. 2 Mechanism of PFDS grafting

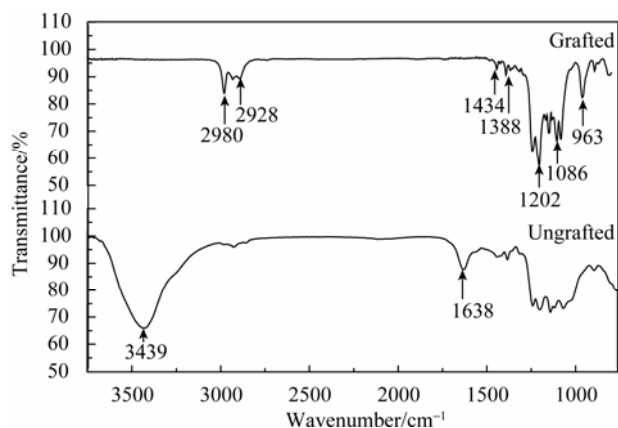


图 3 改性前后 TiO₂ 纳米涂层 FTIR 图谱
Fig. 3 FTIR spectra of grafted and ungrafted TiO₂ nano-coating

间的反应; 963 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Si-O-Ti 振动峰, 进一步说明 Si-OH 和 Ti-OH 缩水反应形成了 Si-O-Ti。1086 cm⁻¹ 附近的峰为 Si-O-Si 的非对称振动吸收峰, 表明反应过程中 PFDS 自身的 Si-OH 键之间也发生一定程度的缩聚; 1202 cm⁻¹ 处的峰为 PFDS 分子中未水解的 -OCH₂CH₃ 基团; 2980、2928 cm⁻¹ 分别代表 -CF₃ 和 -CF₂ 的伸缩振动峰; 1434、1388 cm⁻¹ 代表 -CF₃ 和 -CF₂ 的弯曲振动峰。从改性前后 TiO₂ 纳米涂层的 FTIR 图谱中可以看出, PFDS 分子通过羟基间脱水缩合反应枝接在 TiO₂ 纳米涂层表面, 从而得到具有低表面能的改性涂层。

2.3 TiO₂ 沉积时间对粗糙度和疏水性能影响

在组装过程中, 通过改变 TiO₂ 纳米颗粒沉积时间, 获得不同的表面粗糙度 TiO₂ 纳米涂层, 经 PFDS 疏水改性后测量 TiO₂ 涂层表面接触角。沉积

时间对 TiO₂ 涂层粗糙度和接触角的影响规律如图 4 所示。随着 TiO₂ 纳米颗粒沉积时间的延长, 表面粗糙度单调增加, 表面接触角则先增后减。当沉积时间从 10 min 延长到 50 min 时, 粗糙度由 118 nm 增加到 187 nm, 对应的水接触角由 120.2°增加到 158.3°; 当沉积时间从 50 min 延长到 70 min 时, 粗糙度由 187 nm 增加到 234 nm, 对应的水接触角由 158.3°变化为 155.1°, 水接触角并没有随粗糙度的增加而增大。研究表明: 液滴在粗糙固体表面的平衡接触状态有两种, 一种是润湿接触^[17](Wenzel 状态), 另一种是复合接触^[18](Cassie 状态), 其对应的接触角分别为 θ_r^w 和 θ_r^c 。Patankar 根据平衡状态液滴表面能量最小化原理, 研究了 Wenzel 与 Cassie 两种状态存在及相互转化的条件, 推导出液滴表面吉布斯自由能 G 与表面接触角 θ_r 的关系式为^[19]:

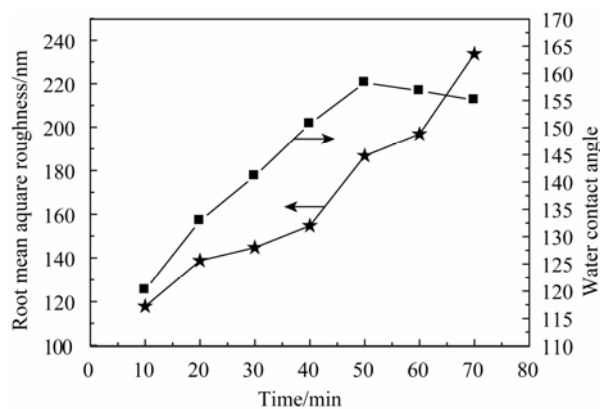


图 4 薄膜的粗糙度和接触角随 TiO₂ 沉积时间的变化关系
Fig. 4 Influence of TiO₂ deposition time on surface roughness and water contact angle of membranes

$$\frac{G}{\sqrt[3]{9\pi V} \frac{2}{3} \sigma_{lv}} = (1 - \cos \theta_r)^{\frac{2}{3}} (2 + \cos \theta_r)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

上式中: V 为表面液滴体积, σ_{lv} 为液滴表面张力。对于给定的液滴, $0 < \theta_r < 180^\circ$, $G(\theta_r)$ 为 θ_r 的单调递增函数, 即 θ_r 越小, G 越小, 而平衡状态 G 值达到最小值, 因此, 处于平衡状态的液滴总是倾向于获得较小的表面接触角。当 $\theta_r^w < \theta_r^c$ 时, $\theta_r = \theta_r^w$, 当 $\theta_r^w > \theta_r^c$ 时, $\theta_r = \theta_r^c$ 。为计算 θ_r^w 和 θ_r^c , Wenzel 和 Cassie 提出了如下公式:

$$\cos \theta_r^w = r \cos \theta_e \quad (2)$$

$$\cos \theta_r^c = \phi_s \cos \theta_e + \phi_s - 1 \quad (3)$$

式中: r 为固体表面粗糙度因子, ϕ_s 为固液接触面积与总接触面积的比值, θ_e 为光滑表面的接触角。根据 Patankar 理论, $\cos \theta_r^w$ 和 $\cos \theta_r^c$ 两曲线存在交点 θ_c , 此交点即为两种状态的转化分界点。当 $\theta_e < \theta_c$ 时, $\theta_r = \theta_r^w$, 即对于低疏水角, 水滴以 Wenzel 状态存在于固体表面, 此时, 粗糙度 r 越大, 接触角 θ_r^w 越大。图 4 中 TiO_2 沉积时间为 10~50 min 时, 水滴在表面的接触为 Wenzel 状态, 随着粗糙度增大表面接触角增大。当 $\theta_e > \theta_c$ 时, $\theta_r = \theta_r^c$, 即对于高疏水角, 水滴以 Cassie 状态存在于表面, 固液接触的面积分数 ϕ_s 越小, 接触角 θ_r^c 越大。图 4 中 TiO_2 沉积时间为 50~70 min 时, 接触角随着粗糙度的增加而变化不大, 进一步验证了 Cassie 状态, 此时用固液接触的面积分数 ϕ_s 比用粗糙度 r 能更好地反映水滴接触角的变化。

利用 AFM 对改性 TiO_2 纳米涂层表面形貌进行分析, 结果如图 5 所示。可以看出, 未沉积 TiO_2 纳米颗粒时(图 5(a)), 表面为微米级的 Al_2O_3 颗粒均匀排列, 颗粒排列稀疏且表面光滑。沉积 50 min 时(图 5(b)), 纳米颗粒在微米级的光滑表面不规则排列沉积, 形成微小致密的不平整粗糙表面, 同时纳米颗

粒包覆表面微米颗粒形成团簇状, 表面为微米-纳米二级结构, 具有较大的水接触角。沉积 70 min 时(图 5(c)), 表面有非常明显的柱状凸起, 导致粗糙度进一步增大, 但水接触角并未增大, 即水接触角与表面凸起高度增加引起的粗糙度变化无直接关系, 实验结果与 Patankar 提出的 Cassie 状态下表面接触角与表面凸起物的高度无关相一致。

2.4 PFDS 改性次数对形貌和疏水性的影响

表面形貌随 PFDS 改性次数的变化如图 6 所示。PFDS 改性一次的表面形貌如图 6(a)所示, 微米级 Al_2O_3 基体颗粒中分布着 TiO_2 纳米颗粒, 形成复合粒子层, 接触角为 158.3° 。PFDS 改性两次后, 表面稀疏地分布着一些团簇颗粒和少量针状物, 接触角为 165.5° (图 6(b))。PFDS 改性三次后(图 6(c)), 表面形成均匀分布的团簇颗粒状, 每个团簇颗粒上分布着较为细小的针尖状物质, 该表面形貌是一种较为理想的微纳米二级超疏水结构, 此时接触角最大为 174.5° 。PFDS 改性四次时(图 6(d)), 团簇颗粒表面的细小针状物变长并交错成网状, 团簇颗粒被覆盖, 表面主要为均一微米级网状结构, 相对图 6(c)中微纳米二级结构, 接触角则降低为 159.8° 。

3 结论

1) 通过多层组装技术在 Al_2O_3 微滤膜表面上沉积了锐钛矿型的 TiO_2 纳米涂层, 并利用 PFDS 对其进行疏水改性, 当 TiO_2 沉积时间为 50 min, PFDS 改性次数为 3 次时, 获得理想的微纳米二级超疏水结构表面, 水接触角最大可达 174.5° 。

2) 随着 TiO_2 纳米颗粒沉积时间的增加, 表面粗糙度的增大, 水滴在表面的接触状态由 Wenzel 状态转变为 Cassie 状态, Wenzel 状态下水接触角随表面粗糙度的增加而增大, 而在 Cassie 状态下水接触角则不随粗糙度的增加而变大。

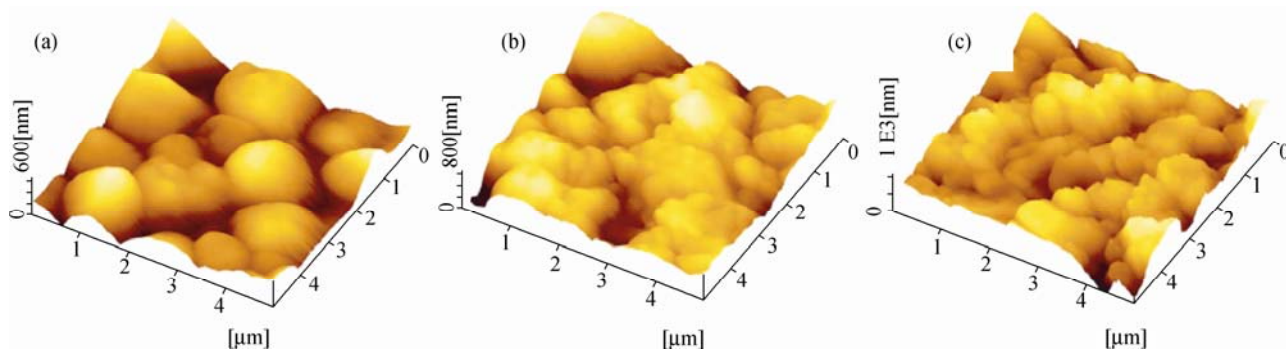


图 5 不同 TiO_2 沉积时间薄膜的 AFM 图片

Fig. 5 AFM images of membranes with different TiO_2 deposition times
(a) 0 min; (b) 50 min; (c) 70 min#

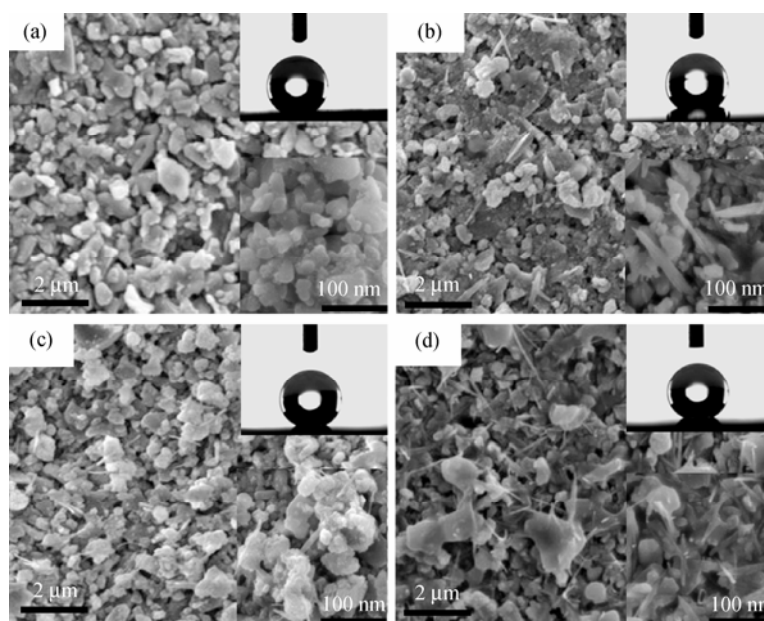


图 6 不同改性次数下薄膜表面的 SEM 和 WCA 照片

Fig. 6 SEM images of the membranes surface grafted different times

(a) Grafted one time, WCA=158.3°; (b) Grafted two times, WCA=165.5°; (c) Grafted three times, WCA=174.5°; (d) Grafted four times, WCA=159.8°

参考文献:

- [1] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, **202**(1): 1-8.
- [2] Wang S T, Jiang L. Definition of superhydrophobic states. *Advanced Materials*, 2007, **19**(21): 3423-3424.
- [3] Verplanck N, Coffinier Y, Thomy V, *et al.* Wettability switching techniques on superhydrophobic surfaces. *Nanoscale Research Letters*, 2007, **2**(12): 577-596.
- [4] Hurst S M, Farshchian B, Choi J, *et al.* A universally applicable method for fabricating superhydrophobic polymer surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, **407**: 85-90.
- [5] Chen Y K, Chang K C, Wu Y K, *et al.* Fabrication of superhydrophobic silica-based surfaces with high transmittance by using tetraethoxysilane precursor and different polymeric species. *Applied Surface Science*, 2009, **255**(20): 8634-8642.
- [6] Liu H, Feng L, Zhai J, *et al.* Reversible wettability of a chemical vapor deposition prepared ZnO film between superhydrophobicity and superhydrophilicity. *Langmuir*, 2004, **20**(14): 5659-5661.
- [7] Lee W, Jin M K, Yoo W C, *et al.* Nanostructuring of a polymeric substrate with well-defined nanometer-scale topography and tailored surface wettability. *Langmuir*, 2004, **20**(18): 7665-7669.
- [8] Karunakaran R G, Lu C H, Zhang Z H, *et al.* Highly Transparent superhydrophobic surfaces from the coassembly of nanoparticles (≤ 100 nm). *Langmuir*, 2011, **27**(8): 4594-4602.
- [9] Song H J, Shen X Q. Fabrication of functionalized aluminum compound petallike structure with superhydrophobic surface. *Surface and Interface Analysis*, 2010, **42**(3): 165-168.
- [10] Bai S, Wang Z Q, Zhang X, *et al.* Hydrogen-bonding-directed layer-by-layer films: effect of electrostatic interaction on the microporous morphology variation. *Langmuir*, 2004, **20**(26): 11828-11832.
- [11] Wang T Y, Isimjan T I, Chen J F, *et al.* Transparent nanostructured coatings with UV-shielding and superhydrophobicity properties. *Nanotechnology*, 2011, **22**(26): 265708-265714.
- [12] Di Z Y, He J P, Zhou J H, *et al.* Fabrication and anticorrosion property of superhydrophobic surfaces with hierarchical structure through an organic-inorganic self-assemble process. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(7): 765-769.
- [13] Schondelmaier D, Cramm S, Klingeler R, *et al.* Orientation and self-assembly of hydrophobic fluoroalkylsilanes. *Langmuir*, 2002, **18**(16): 6242-6245.
- [14] Lu J, Yu Y, Zhou J E, *et al.* FAS grafted superhydrophobic ceramic membrane. *Applied Surface Science*, 2009, **255**(22): 9092-9099.
- [15] Toribio F, Bellat J P, Nguyen, P H. Adsorption of water vapor by poly(styrene) sulfonic acid sodium salt: Isothermal and isobaric adsorption equilibria. *HVAC&R Research*, 2005, **11**(2): 305-317.
- [16] Erdem B, Hinsicker R A, Simmons G W, *et al.* XPS and FTIR surface characterization of TiO₂ particles used in polymer encapsulation. *Langmuir*, 2001, **17**(9): 2664-2669.
- [17] Wenzel R N. Surface roughness and contact angle. *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 1949, **53**(9): 1466-1467.
- [18] Cassie A B D. Contact Angles. *Discussions of the Faraday Society*, 1948, **3**: 11-16.
- [19] Patankar N A. On the modeling of hydrophobic contact angle on rough surface. *Langmuir*, 2003, **19**(4): 1249-1253.