

新材料与新技术

微纳分级结构 ZnO-氟碳树脂超疏水表面的制备研究

杨国领 高大海 刘鹏飞 贾梦秋*

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘 要 超疏水表面具有特殊的微纳分级结构和自清洁、防污染等优异性能,国内外对其有着广泛的研究和应用。利用硝酸锌和氢氧化钾共沉淀的方法制备出海胆型微-纳分级结构的氧化锌(ZnO)粒子,然后用氟碳树脂衍生物对其进行疏水化接枝改性,最终制备了超疏水表面。利用 X 射线衍射仪对制备的产物进行物相分析,利用扫描电镜和动/静态接触角分析仪表征 ZnO 的微观形貌及疏水表面的接触角。结果表明,微纳分级结构的 ZnO 粒子经氟碳树脂改性后具有优异的疏水性能,所制备的疏水表面的水静态接触角能够达到 $(156\pm 1)^\circ$,接触角滞后低至 3° 。该方法简单易行,适合工业化生产。

关键词 氧化锌,微纳结构,共沉淀法,超疏水性

Preparation of micro-nano hierarchical ZnO/fluorocarbon polymer superhydrophobic surface

Yang Guoling Gao Dahai Liu Pengfei Jia Mengqiu

(Institute of Materials Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The surface of superhydrophobic has been researched and applied widely at home and abroad, because it has excellent performances such as special micro-nano hierarchical structures, self-cleaning and against contamination, etc. "Sea-urchin" micro-nano hierarchical ZnO particles was prepared with the coprecipitation method after mixing $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and KOH, then it was grafting modified with fluorocarbon polymer derivative (FEVE-IPTES), and superhydrophobic surface was prepared. The product was characterized by X-ray diffraction (XRD), the surface structure was characterized by scanning electron microscope (SEM), and the hydrophobicity of surface was characterized used contact angle analyzer. The results indicated that ZnO particles with micro-nano hierarchical had excellent hydrophobic property after being grafted by fluorocarbon polymer derivative, the static contact angle of hydrophobic surface can reach $(156\pm 1)^\circ$, and the contact angle hysteresis was as low as 3° . This method was simple and suitable for industrial production.

Key words ZnO, micro-nano structure, coprecipitation method, superhydrophobicity

润湿性是固体表面一种重要的特征,一般用液体在固体表面的接触角来表征,润湿性由固体表面的微观结构和化学组成共同决定^[1-4]。而超疏水表面是指表面的水接触角(CA)大于 150° ,而滚动角(SA)小于 10° ^[5]。由于超疏水表面的表面能极低,对水滴的粘附力极小,水滴极易从表面滚落,同时可

以带走表面灰尘和污垢,从而起到自清洁的作用^[6-9]。除此之外,超疏水表面具有防雾、防雪、防霜冻、防粘附等防污染及流体减阻的功能^[10-13],因而在建筑、包装、防水、液体输送等领域具有广阔的应用前景^[14]。

20 世纪 90 年代末,德国波恩大学的 Barthlott

基金项目:北京市自然科学基金(2152024)

作者简介:杨国领(1990-),男,硕士研究生,主要从事超疏水表面的研究。

联系人:贾梦秋(1964-),女,教授,主要从事材料失效机理与防护,新型电极材料及表面工程方面的研究。

研究小组报道了荷叶表面的微观结构(即“荷叶效应”),受其启发研制出超疏水自清洁材料,在科学界引起了极大的关注^[15-17],人们相继开发了很多制备超疏水表面的方法^[18],特别是通过在特殊形貌的无机粒子表面接枝疏水性的聚合物链这一过程,能有效获得疏水性粗糙表面制备出新颖的多功能材料^[19-21]。宋明玉等^[22]通过低温液相合成路线,在未使用任何模板和表面活性剂的条件下,在铜片上直接构建了微纳米结构 CuO,并显示出良好的超疏水性。Xu 等^[23]采用化学修饰的硅纳米颗粒制备出性能优异的超疏水性表面。Gao 等^[24-25]用水热法制备出海胆形氧化锌(ZnO)粒子,表面覆盖有机物改性的氟碳树脂(FEVE),制备出接触角为 153°的超疏水表面;利用自模板法在水热条件下制备出多孔微纳米结构锌盐,然后在其表面接枝疏水性有机化合物,最终制备出水接触角为 160°的超疏水表面。

目前已经报道的制备多尺度结构粒子的方法有很多,比如自组装法^[26]、电化学沉积法^[27]、等离子法^[28]、溶胶-凝胶法^[29]等,但是这些方法制备步骤繁琐,且能耗较高不符合低碳减排的要求,因此其使用严重受限。水热法虽然具有一些独特优势,但是需要一定的能耗,导致大面积推广并不容易。故寻找一种低能耗、可操作、可广泛应用的方法很有必要。

本研究以价格低廉且易得的六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和氢氧化钾(KOH)为原料,通过共沉淀方法,按一定配比在室温磁力搅拌下,静置一定时间制备出海胆形微纳分级结构的 ZnO 粒子,然后用制备出的氟碳树脂衍生物(FEVE-IPTES)对海胆形 ZnO 粒子进行疏水化接枝改性,降低 ZnO 表面自由能,从而成功地制备超疏水表面。与其他制备方法相比,共沉淀法具有工艺简单、制备效率高、无需特殊设备且可大面积操作等明显优势。特别是常温反应,室温静置就可得到产品,能耗大幅度降低。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯),西陇化工股份有限公司;KOH(分析纯),北京现代东方精细化学品有限公司;FEVE,GK-570,大金氟化工(中国)有限公司;异氰酸 3-(三乙氧基硅烷)丙酯(IPTES),纯度 96%,北京百灵威科技有限公司;二甲苯(分析纯),北京益利精细化学品有限公司;三乙胺(分析纯),天津市福晨化学试剂厂;无水乙醇(分析纯),北京现代

东方精细化学品有限公司;去离子水,自制。

采用日本 Shimadzu 公司的 X 射线衍射仪(XRD,XRD-6000 型)分析样品晶相;用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析有机物基团;用德国蔡司公司 SUPPA-55 型扫描电子显微镜(SEM)对样品形貌进行表征;用 INCAx-act 型英国牛津能量色散 X 射线光电子能谱仪(EDS)对元素进行分析;用 JGW-360A 型接触角测量仪对表面水接触角进行表征。

1.2 样品制备

海胆形 ZnO 粒子的制备:分别将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 KOH 置于 50mL 烧杯中,各加 10mL 去离子水溶解,磁力搅拌 30min,使其充分溶解。将硝酸锌(ZnNO_3)溶液用胶头滴管逐滴滴加到 KOH 溶液中,边滴加边磁力搅拌,滴加过程中有絮状沉淀生成并快速溶解,溶液保持澄清状态。 ZnNO_3 溶液滴加完以后,继续搅拌 30min 使其混合均匀,然后转入 50mL 聚四氟烧杯中封口,室温下静置 24h。将白色沉淀用去离子水和乙醇各洗涤 3 次,在 60℃ 烘箱中干燥 8h,得到海胆形 ZnO 粒子。ZnO 粒子制备过程中的原料配比见表 1。

表 1 ZnO 粒子制备过程中的原料配比

实验 编号	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{g}$	KOH/ g	$c(\text{OH}^-)/c(\text{Zn}^{2+})$	$c(\text{Zn}^{2+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	反应 时间/h
a	1.4866	1.1225	4:1	0.50	24
b	1.4866	2.2449	8:1	0.50	24
c	1.4866	3.3675	12:1	0.50	24
d	1.4866	2.2449	8:1	0.50	18
e	1.4866	2.2449	8:1	0.50	30
f	1.4866	2.2449	8:1	0.25	24
g	1.4866	2.2449	8:1	0.75	24

FEVE 表面接枝:将 1.0g FEVE 加入到带磁力搅拌子的三口圆底烧瓶中,加入 20mL 二甲苯做溶剂,再加入 2mL 三乙胺(Et_3N)和 281 μL 的 IPTES,将所得的混合溶液置于 140℃ 油浴中磁力搅拌 12h,得到暗黄色 FEVE-IPTES 溶液。

将一定量的 FEVE-IPTES 溶液置于三口圆底烧瓶中,加入二甲苯稀释至 5mL,再加入已制备的一定量的海胆形 ZnO,置于 140℃ 油浴中磁力搅拌 8h,然后冷却至室温,转移至样品瓶中;加入 40mL 二甲苯洗涤掉未反应的 FEVE-IPTES,振荡、静置,倒掉上清液,将剩余悬浮液滴加到玻璃片上固化既得超疏水涂层。海胆形 ZnO 超疏水表面制备过程

见图 1。

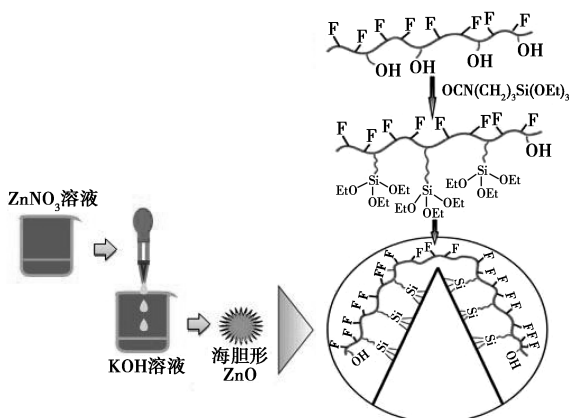


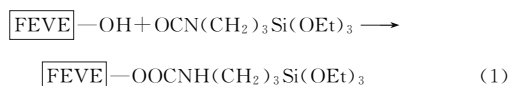
图 1 海胆形 ZnO 超疏水表面制备过程

1.3 测试与表征

用 XRD 分析所制试样的物相, Cu 靶 ($\lambda = 0.154\text{nm}$), 工作电压 2500V, 扫描范围 $20 \sim 80^\circ$, 扫描速率 $0.0202^\circ/\text{s}$ 。用 FT-IR 分析改性前后 ZnO 表面官能团, 波长范围 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$, 分辨率为 2cm^{-1} , 测试温度 25°C 。用 SEM 观察 ZnO 粒子微观形貌结构, 加速电压为 $1 \sim 30\text{kV}$ 。用 EDS 分析样品中元素的种类及含量。用接触角测量仪测定水滴在涂层表面的静态接触角和滚动角, 每个样品取 5 个不同的点测量, 取平均值作为最终测量值, 测量温度为室温, 水滴体积 $5 \sim 10\mu\text{L}$ 。

2 结果与讨论

ZnO 粒子表面能较高, 表面含大量的羟基 ($-\text{OH}$), 具有亲水的特性。FEVE 链上具有一 OH , 而 IPTES 具有 $\text{OCN}-$, 故 FEVE 可以和 IPTES 发生反应制备 FEVE-IPTES, 方程式如下:



该衍生物含硅氧烷基团 $-\text{Si}(\text{OEt})_3$, 硅氧烷基团可以水解生成 $-\text{Si}(\text{OH})_3$, 然后再用 FEVE-IPTES 对 ZnO 表面接枝, $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 与 ZnO 表面的一 OH 发生脱水反应, 可以将 FEVE 接枝到 ZnO 表面, 降低粒子的表面自由能, 同时引进了大量的 $-\text{F}$, 从而达到了超疏水的效果。

2.1 XRD 分析

产物粒子的 XRD 谱图见图 2。将图 2 与六方晶系 ZnO 的标准图谱 (JCPDS 36-1451) 进行比较, 可以得出所制样品为 ZnO, 呈六方纤锌矿结构, 无杂质峰, 峰强高, 峰形尖锐, 说明制备的纤锌矿结构

的 ZnO 结晶程度高, 是纯净的 ZnO。

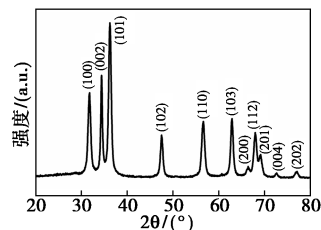
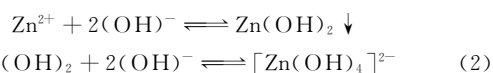


图 2 ZnO 样品的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

根据表 1 中不同的原料配比得到一系列产物。图 3 为样品的 SEM 图, 其中的粒子形貌显示出规则的柱状直至规则的海胆形形貌。在 $c(\text{OH}^-)/c(\text{Zn}^{2+})$ 分别为 $4:1$ 、 $8:1$, ZnNO_3 浓度为 0.50mol/L 、反应 24h 条件下所得样品的 SEM 图见图 3(a)、3(b)。由于 ZnO 为两性氧化物, 既能够溶于酸, 又能够溶于碱, 所以不同碱锌比得到的形貌不同, 当 $c(\text{OH}^-)/c(\text{Zn}^{2+})$ 为 $4:1$ 时, 视野中为棒状 ZnO, 粒径分布较宽, 如图 3(a) 所示; 而当 $c(\text{OH}^-)/c(\text{Zn}^{2+})$ 增加到 $8:1$ 时, 则可得到形状规则的海胆形 ZnO 粒子, 粒子的尺寸约 $3\mu\text{m}$, 粒径分布较窄, 直径约 200nm , 呈现非常规整的微纳分级结构, 如图 3(b) 所示; $c(\text{OH}^-)/c(\text{Zn}^{2+})$ 提高到 $12:1$ 时, 则无纳米棒。之所以无 ZnO 生成是因为 ZnO 为两性氧化物, 碱性增强会使生成的 ZnO 溶解生成 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, 导致无 ZnO 沉淀生成。无沉淀生成时的反应方程式如下:



调节反应时间, 所制样品的扫描电镜图如图 3(b)、3(d)、3(e) 所示。静置时间为 18h 时, 视野内 ZnO 均为短棒状结构, 如图 3(e) 所示; 当静置时间延长至 24h 时, 短棒状 ZnO 逐渐发生结构重排, 棒状变长并且发生聚集, 全部转化为海胆形 ZnO 粒子, 随着静置时间的延长, 棒状逐渐转化为锥形, 顶端变尖尾部聚集在一起形成微纳分级结构是海胆形 ZnO 粒子, 如图 3(b) 所示。静置时间延长至 30h, ZnO 形貌无太大变化, 如图 3(d) 所示。

在 $\text{Zn}(\text{II})$ 浓度分别为 0.25 、 0.50 、 0.75mol/L , $c(\text{OH}^-)/c(\text{Zn}^{2+})$ 控制在 $8:1$ 的条件下, 根据既节约时间又不影响形貌的原则选择在室温下反应 24h, 所得扫描电镜图如图 3(b)、3(c)、3(f) 所示。当 $\text{Zn}(\text{II})$ 浓度为 0.25mol/L 时, 由于浓度小, 视野中全部为团聚的 ZnO 且形貌不规则, 如图 3(c) 所示; 当 $\text{Zn}(\text{II})$ 浓度为 0.50mol/L 时, 视野中均为海

胆形 ZnO 粒子,如图 3(b)所示;当 Zn(II) 浓度增大到 0.75mol/L 时,视野中海胆形 ZnO 粒径较大且表面排列密集,如图 3(f)所示。综上所述,在 $c(\text{OH}^-)/c(\text{Zn}^{2+})$ 为 $8:1$, Zn(II) 前驱液浓度为 0.50mol/L , KOH 浓度为 4.0mol/L , 室温静置 24h 条件下,制备出形貌最好的海胆形 ZnO 粒子。

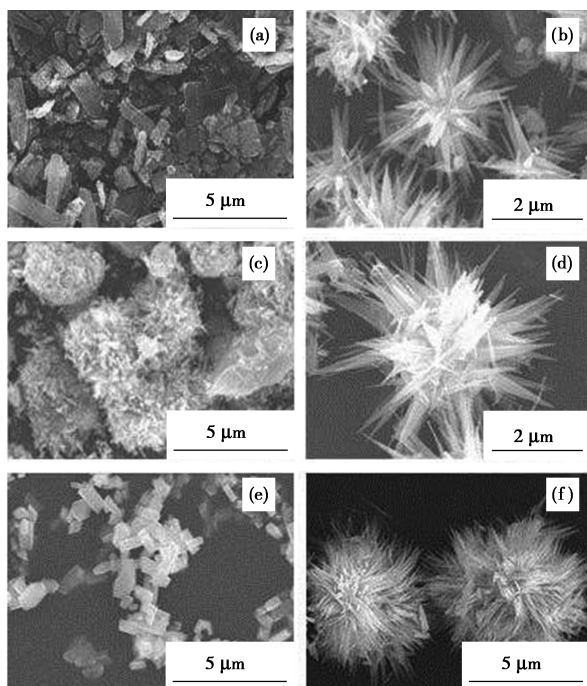


图 3 共沉淀法制备海胆形 ZnO 的 SEM 图

[(a) $c(\text{OH}^-)/c(\text{Zn}^{2+})$ 为 $4:1$, 静置 24h ; (b) $c(\text{OH}^-)/c(\text{Zn}^{2+})$ 为 $8:1$, 静置 24h , $c(\text{Zn}^{2+})$ 为 0.5mol/L ; (c) $c(\text{OH}^-)/c(\text{Zn}^{2+})$ 为 $8:1$, 静置 24h , $c(\text{Zn(II)})$ 为 0.25mol/L ; (d) $c(\text{OH}^-)/c(\text{Zn}^{2+})$ 为 $8:1$, 静置 40h ; (e) $c(\text{OH}^-)/c(\text{Zn}^{2+})$ 为 $8:1$, 静置 18h ; (f) $c(\text{Zn(II)})$ 为 0.75mol/L]

2.3 EDS 分析

分别对未经接枝改性的 ZnO 样品和经 FEVE 接枝改性的分级结构 ZnO 样品进行 EDS 分析,样品的 EDS 谱图见图 4。由图可以看出,未经 FEVE-IPTES 改性的 ZnO 能谱中只显示了 Zn 元素和 O 元素的特征峰而未显示其他元素峰,说明产物为纯

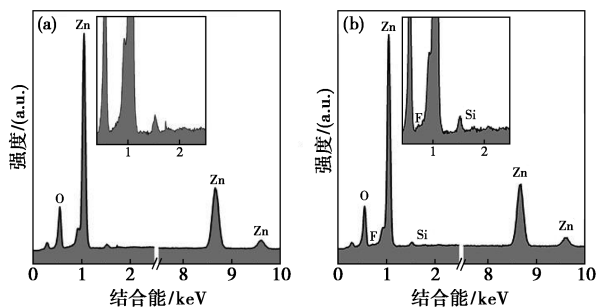


图 4 未改性 ZnO(a)和改性后 ZnO(b)的 EDS 谱图

净的 ZnO;而经过 FEVE-IPTES 改性后的样品,出现 F 元素和 Si 元素的特征峰,说明 FEVE-IPTES 确已被成功接枝到 ZnO 粒子表面。

2.4 FT-IR 分析

对 FEVE-IPTES 改性前后的海胆形 ZnO 粒子进行 FT-IR 分析,样品的 FT-IR 谱图见图 5。从图可以看出,改性后的 ZnO 粒子在 1100cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,该峰为 Si—O—Si 的反对称吸收峰。该峰值的出现表明 FEVE-IPTES 已成功接枝到 ZnO 粒子的表面,与能谱结论相符,且由于峰强较弱,表明接枝量较小,不会对表面形貌产生太大的影响。

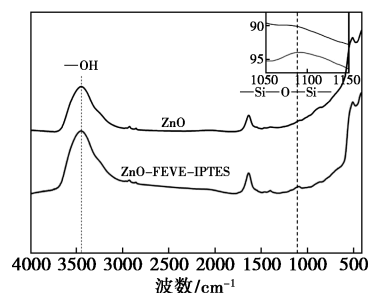


图 5 改性前后 ZnO 粒子的 FT-IR 谱图

2.5 涂层的超疏水性测试

对海胆形 ZnO 粒子进行接枝改性,控制 ZnO 的量不变,分别取不同量的 FEVE-IPTES 对 ZnO 进行表面疏水改性,考察不同 FEVE 用量对疏水表面静态水接触角的影响见图 6。从图中可以看出:FEVE 的用量为 ZnO 的 20%(质量分数)时,水静态接触角为 $(144 \pm 1)^\circ$,接触角滞后为 15° ;当 FEVE 的用量增加到 40%时,水静态接触角达到 $(156 \pm 1)^\circ$,接触角滞后为 3° ;继续增大 FEVE 用量,水静态接触角有所下降,由 156° 降到 $(144 \pm 3)^\circ$;FEVE 用量增大到 80%时,接触角降到了 $(138 \pm 1)^\circ$,接触角滞后增大到 20° 。说明用量为 20%时,FEVE 并未充分覆盖在 ZnO 表面;用量增加到 40%时,FEVE 能够达到比较好的覆盖效果,而继续增加

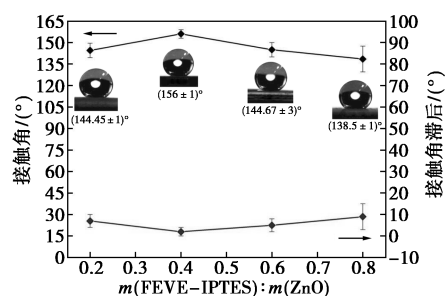


图 6 FEVE 用量对接触角和接触角滞后的影响

FEVE 的用量,会因其用量过剩造成二次覆盖的效果,这样就会影响 ZnO 表面的结构,降低粗糙度,从而使接触角缩小。

制备的超疏水表面上的水滴状态及自清洁效果见图 7。水滴在超疏水表面均呈现出较大的接触角,水滴呈球形,并且接触角滞后较小,水滴不容易在超疏水表面稳定存在,这就为超疏水表面的自清洁提供了便利。在疏水表面撒上一层粉末来模拟灰尘类污染物,然后将水滴滴在疏水表面,水滴很快滚动下来,并且带走疏水表面的灰尘,使得疏水表面光洁如初,实验验证了所制备的超疏水表面具有良好的自清洁功能。

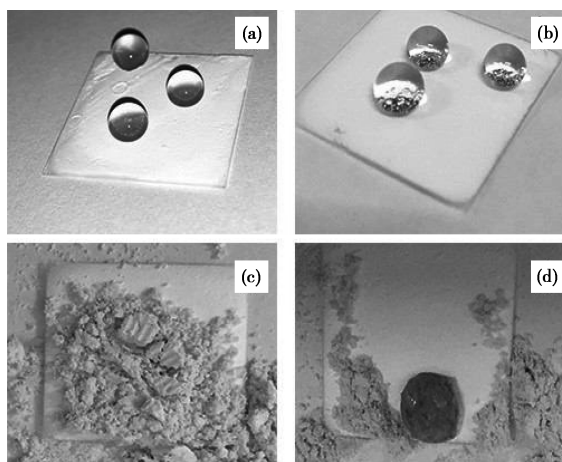


图 7 超疏水表面的水滴状态及自清洁效果图

[(a)水滴在超疏水表面的状态;(b)水滴在超疏水表面的状态;
(c)灰尘在超疏水表面;(d)自清洁后的表面状态]

3 结论

(1)通过室温下液相反应制备出形貌规整的海胆形微纳分级结构的 ZnO 粒子,确定了最佳制备条件:Zn(II)前驱体浓度为 0.50mol/L,KOH 浓度为 4.0mol/L, $c(\text{OH}^-)/c(\text{Zn}^{2+})$ 为 8:1,静置 24h。

(2)利用 FEVE-IPTES 对制备的海胆形 ZnO 进行接枝改性,FEVE 最佳用量为 ZnO 粒子的 40%,制备出涂层的水静态接触角能达到 $(156 \pm 1)^\circ$,接触角滞后为 3° ,且有优异的自清洁功能。

(3)制备方法操作简单,室温下操作,节约能源且转化率高,方法新颖,可大范围生产使用。

参考文献

[1] 赵宁,卢晓英,张晓艳,等.超疏水表面的研究进展[J].化学进展,2007,19(6):860-871.
[2] Liu J, Huang X, Li Y, et al. Formation of hierarchical CuO microcabbages as stable bionic superhydrophobic materials via

room-temperature solution-immersion process[J]. Solid State Sci, 2008, 10(11): 1568-1576.
[3] Wang Y, Li B, Liu T, Xu C, et al. Controllable fabrication of superhydrophobic TiO_2 coating with improved transparency and thermostability[J]. Colloids Surf, 2014, 441(3): 298-305.
[4] Xia Z, Sha J, Fang Y, et al. Purposed built $\text{ZnO}/\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Ac}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ architectures by hydrothermal synthesis[J]. Crystal Growth Des, 2010, 10(6): 2759-2765.
[5] Wang L, Zhang X, Li B, et al. Superhydrophobic and ultraviolet-blocking cotton textiles[J]. Acs Appl Mater Int, 2011, 3(4): 1277-1281.
[6] 潘光,黄桥高.超疏水表面的润湿性及其应用研究[J].材料导报,2009,23(21):64-67.
[7] Barshilia H C, John S, Mahajan V. Nanometric multi-scale rough, transparent and anti-reflective ZnO superhydrophobic coatings on high temperature solar absorber surfaces[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 107(2): 219-224.
[8] Su B, Li M, Lu Q. Toward understanding whether superhydrophobic surfaces can really decrease fluidic friction drag[J]. Langmuir, 2010, 26(8): 6048-6052.
[9] Cheng M, Song M, Dong H, et al. Surface adhesive forces: a metric describing the drag-reducing effects of superhydrophobic coatings[J]. Small, 2015, 11(14): 1665-1671.
[10] Fang Y, Xia Z, Yu F, et al. Formation mechanism of hollow microspheres consisting of ZnO nanosheets[J]. Crystengcomm, 2012, 14(24): 8615-8619.
[11] Sun Z, Liao T, Liu K, et al. Robust superhydrophobicity of hierarchical ZnO hollow microspheres fabricated by two-step self-assembly[J]. Nano Res, 2013, 6(10): 726-735.
[12] Zhang J, Zhang J. A facile method for preparing a non-adhesive superhydrophobic ZnO nanorod surface[J]. Mater Lett, 2013, 93(7): 386-389.
[13] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surface[J]. Planta, 1997, 202(1): 1-8.
[14] Gao L, He J. A facile dip-coating approach based on three silicas to fabrication of broadband antireflective superhydrophobic coatings[J]. Colloid Interface Sci, 2013, 400(12): 24-30.
[15] Wang D, Wang X, Liu X, et al. Engineering a titanium surface with controllable oleophobicity and switchable oil adhesion[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(21): 9938-9944.
[16] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. Planta, 1997, 202(1): 1-8.
[17] Guo Y, Wang Q, Wang T. A facile process for preparing superhydrophobic films with surface modified SiO_2 /nylon 6, 6 nanocomposite[J]. J Mater Sci, 2011, 46(11): 4079-4084.
[18] 马丽,安秋凤,许伟.纳米二氧化钛/氟树脂超疏水涂层的制备及性能[J].电镀与涂饰,2012,31(1):59-62.
[19] Cai Y, Xie H, Sun J, et al. Weak acid-base interaction induced assembly for the formation of berry-like polystyrene/ SiO_2 composite particles[J]. Materials Chemistry and Physics Matter Chem Phys, 2013, 137(3): 796-801.

(下转第 73 页)