

微量离子控制富含芳香环材料表面的咖啡环效应*

杨海军¹ 侯铮迟¹ 方海平^{2,†}

(1 中国科学院上海高等研究院上海光源科学中心 上海 201204)

(2 华东理工大学物理系 上海 200237)

2020-03-12收到

† email: fanghaiping@sinap.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20200415

一滴咖啡蒸发后,会在液滴边缘形成一个比中间区域颜色深得多的暗环,这种不均匀沉积现象就是“咖啡环”效应^[1]。无论是液滴中分散的颗粒胶体,还是分子或离子,在液体蒸发后都可能在固体表面形成类似于“咖啡环”的图案。“咖啡环”效应是一个与液滴蒸发密切相关的科学问题^[2]。自从1997年 Robert D. Deegan 在 *Nature* 杂志发文阐述它的形成机理以来,“咖啡环”效应已受到国际社会广泛关注^[3]。它广泛存在于我们的日常生活和工业生产中,在日常清洁、工业印染、喷墨打印、器件组装和芯片制造等方面均存在不同程度的不利影响^[4]。例如,“咖啡环”效应会导致农药在表面的不均匀分布,降低农药的杀虫效果;妨碍布料的均匀染色;影响工业印刷、喷墨打印、光子元件组装以及DNA(脱氧核糖核酸)芯片制造的质量和功能等等^[5-9]。如果能人为控制“咖啡环”效应,将具有非常重要的科学意义和巨大的应用价值。

目前人们普遍认为,“咖啡环”效应的产生,主要是由于

液滴边缘的蒸发速率大于液滴中心的蒸发速率,导致液滴内产生了一个向外的毛细流动,将悬浮的颗粒携带至液滴边缘,并在边缘沉积成环状图案^[3]。为了抑制“咖啡环”效应,人们提出了多种削弱毛细流的方法,如减小液滴的不均匀蒸

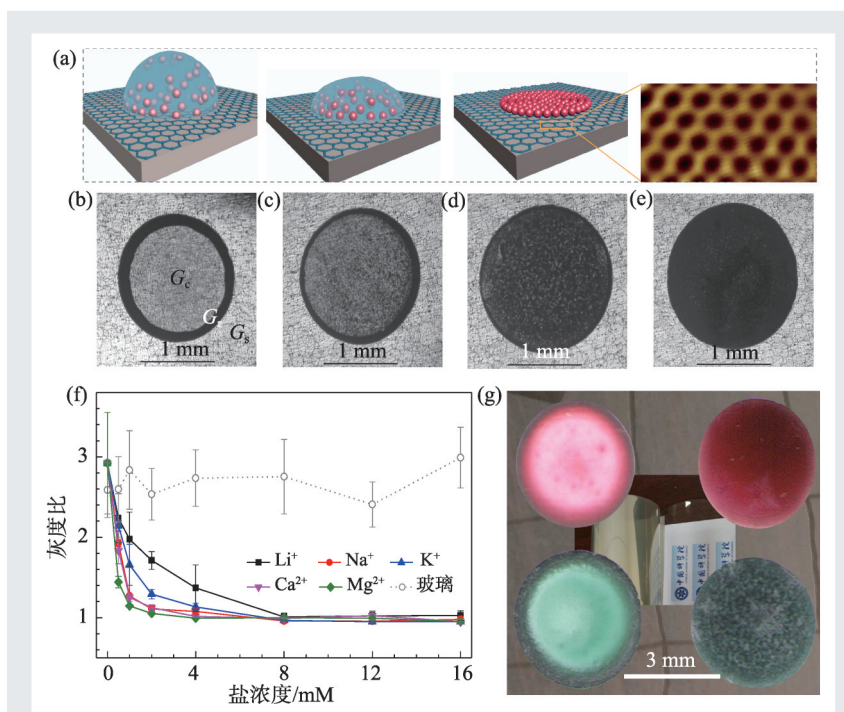


图1 阳离子控制悬浮颗粒的沉积图案 (a)液滴(蓝色半球)中的阳离子控制聚苯乙烯微球(红色珠)沉积的示意图,插图为石墨烯晶格的原子分辨扫描隧道显微镜(STM)图像;(b)–(e)不同盐浓度(分别为0 mM、2 mM、4 mM和8 mM)悬浮液或混合物液滴在石墨烯基底上蒸发后,颗粒沉积物图案的光学显微镜照片(比例尺为1 mm);(f)石墨烯(实线)和玻璃(虚线)基底上沉积物图案的灰度比($GR = (G_e - G_c) / (G_e - G_0)$);(g)分别用0 mM(左)和16 mM(右)氯化钠控制染料酸性红(上)和酸性蓝(下)在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜上沉积图案的照片

* 国家自然科学基金(批准号: U1632135, U1832170, 11862003, U1932123, 11474299, 11574339, 11722548)、中国科学院前沿科学重点研究计划(批准号: QYZDJ-SSW-SLH053和QYZDJ-SSW-SLH019)资助项目,中国科学院重点部署项目(批准号: KJZDEW-M03)

发, 增强内向的 Marangoni 流, 增大液体的粘度, 或利用液滴边缘固/液/气三相接触线滑移等等, 并取得了很大的进展^[2, 5, 10-14]。但是如何在尽量不改变液滴流动性质的情况下, 高效低成本地实现大面积均匀沉积, 并提高沉积层与基底材料的结合力, 仍然是一个巨大的挑战。

近期我们基于前期水合离子- π 作用研究的基础^[15-17], 提出了仅向液滴中添加微量的盐, 就可以将悬浮颗粒/分子均匀地吸附在石墨烯、碳纳米管或其他富含芳香环的材料表面, 包括芳香族聚酰胺(芳纶, 如 Nomex[®]、Kevlar[®])、芳香族聚酰亚胺(如 Kapton[®])、芳香族聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET))、芳香族聚氨酯、芳香族聚碳酸酯、芳香族环氧树脂等, 简单高效地实现了对“咖啡环”效应的精确控制(图 1), 同时还显著增强了沉积层与基底的结合力^[18]。图 1(b)显示了由不含盐离子的液滴蒸发干燥后形成的一个典型的

“咖啡环”。随着氯化钠浓度的增加(2.0—8.0 mM), 图案边缘和中心之间的对比度逐渐降低(图 1(c)—(e))。事实上, 在 8.0 mM 的氯化钠浓度下, 图案已经均匀(图 1(e)), “咖啡环”效应得到了完全抑制。值得注意的是其他盐, 如氯化锂、氯化钾、氯化钙和氯化镁也能有效地控制“咖啡环”效应(图 1(f))。这种离子控制“咖啡环”效应的行为也同样适用于其他含芳香环的基底。如图 1(g)所示, 当 NaCl 浓度为 16 mM 时, 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜上染料分子沉积的环状特征消失。

分子动力学模拟结果显示, 在没有盐的系统中, 大多数苯乙烯分子在液滴周围沉积成环状图案; 而含 0.1 M 氯化钠的液滴蒸发后, 大多数苯乙烯分子均匀分散在石墨烯表面(图 2(a))。图 2(c)中的插图显示, 经过 40 ns 模拟后, 这两个系统中的大多数苯乙烯分子都吸附在表面上, 吸附的苯乙烯分子高度低于 1 nm(图 2(d))。这些苯乙烯分子的径向分布如图 2(c)所示:

含氯化钠的系统中均匀分布, 没有盐的系统中在液滴边缘出现一个峰值。这个结果与实验观察一致。同时液滴中的流速分布如图 2(b)所示, 液体流动皆呈环状。对于不含盐离子的液滴, 液体流动将苯乙烯分子推向液滴边界, 因此边界处的沉积物更多。对于有盐离子的液滴, 由于水合阳离子与表面芳香环结构之间的水合阳离子- π 作用, 苯乙烯分子通过阳离子间接吸附到石墨烯基底上, 不随液体流动, 从而实现了均匀沉积。

我们的方法无须大幅改变溶液的性质, 也无须精确调控蒸发时液滴中的流场, 仅需要添加少量的盐即可简单高效地实现对富含芳香环的材料表面“咖啡环”效应的精确控制, 同时还能显著

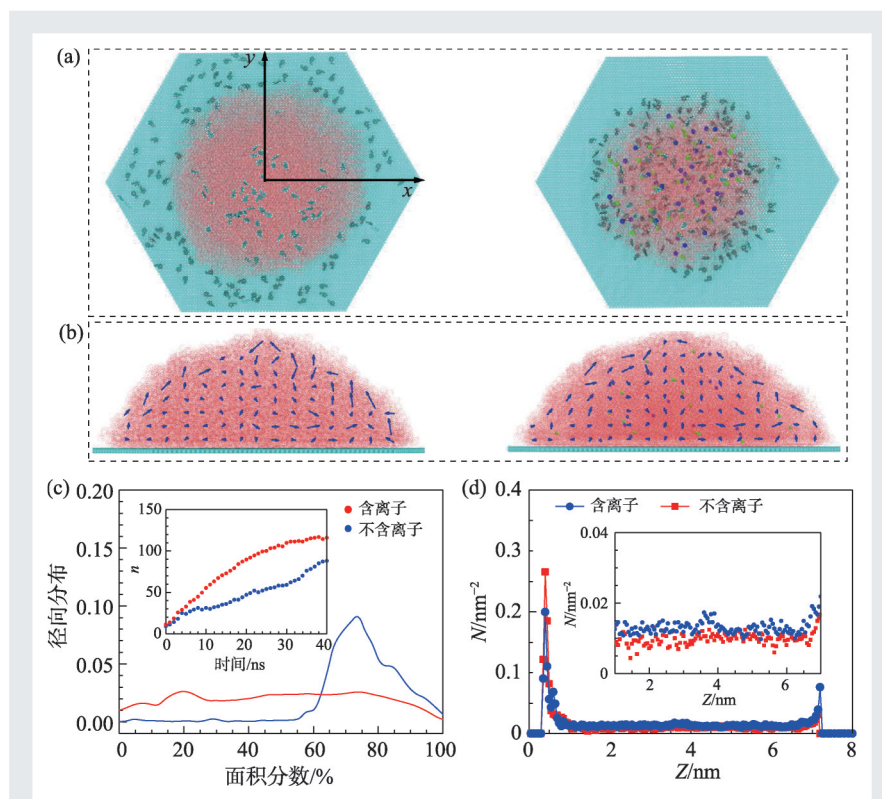


图2 蒸发时, 苯乙烯分子在石墨烯基底上沉积的分子动力学模拟 (a)石墨烯基底上的液滴在蒸发过程中的顶视图(青色、红色、蓝色、绿色和白色球体分别代表碳原子、氧原子、钠离子、氯离子和氢原子); (b)液滴(左侧无氯化钠, 右侧有氯化钠)中的流速分布; (c)吸附的第一层(小于 1 nm)苯乙烯分子的径向分布图, 插图显示了吸附在基底表面的苯乙烯分子数 n 随时间的变化; (d)在液滴(蓝色无氯化钠, 红色有氯化钠)中苯乙烯分子每平方纳米的数密度分布(N)沿 Z 方向的变化

增强沉积层与基底材料之间的结合力,为规模化制备高质量的均匀沉积功能化图案提供了一个全新的方法。该工作将有力推动石墨烯、碳纳米管和其他富含芳香环的材料(芳香族橡胶/塑料薄膜、涂层、织物、纤维等)表面上制备功能图案的广泛应用,例如包装、高温燃料电池、薄膜太阳能电池、显示器、纺织品、电子产品和军事应用等,亦可用于微量溶液中纳米颗粒的便捷分离与

检测^[19]。最近,英国著名物理学杂志 *Physics World* 以“A salty solution for the coffee-ring effect”为题专题报道了这个工作的物理和应用前景^[20]。

致谢 感谢华东理工大学杨一舟博士,上海大学石国升博士,中国科学院上海高等研究院盛楠博士、万荣正博士、雷晓玲博士,中国科学院上海应用物理研究所盛世奇博士、闫隆研究员,广西师范大学闻炳海教授等对本工作的贡献。

参考文献

- [1] Nature, 2014, 515:166
- [2] Larson R G. Nature, 2017, 550:466
- [3] Deegan R D *et al.* Nature, 1997, 389: 827
- [4] Dugyala V R, Basavaraj M G. Langmuir, 2014, 30(29):8680
- [5] Yunker P J *et al.* Nature, 2011, 476:308
- [6] Bail R, Hong J Y, Chin B D. RSC Advances, 2018, 8:11191
- [7] Tekin E, Gans B J d, Schubert U S. Journal of Materials Chemistry, 2004, 14:2627
- [8] Sempels W *et al.* Nature Communications, 2013, 4:1757
- [9] Talbot E L *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(12):9572
- [10] Larson R G. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(11):254
- [11] Bigioni T P *et al.* Nature Materials, 2006, 5:265
- [12] Manos A, Damien B. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(51):14077
- [13] Li H *et al.* Chemical Science, 2018, 9(39):7596
- [14] Man X, Doi M. Physical Review Letters, 2016, 116(6):066101
- [15] Chen L *et al.* Nature, 2017, 550:380
- [16] Shi G *et al.* Nature Chemistry, 2018, 10:776
- [17] Shi G *et al.* Scientific Reports, 2013, 3:3436
- [18] Yang H *et al.* Chinese Physics Letters, 2020, 37(2):028103
- [19] Sheng S *et al.* In preparation
- [20] Dumé B. <https://physicsworld.com/a/a-salty-solution-for-the-coffee-ring-effect/>

**第22届
中国国际光电博览会**

CIOE
中国国际光电博览会
CHINA INTERNATIONAL
OPTOELECTRONIC
EXPO

**精密光学展
镜头及摄像模组展**
Precision Optics Lens Expo & Camera Module Expo

2020.9.9-11
深圳国际会展中心(宝安新馆)

WWW.CIOE.CN

扫码即刻
登记免费参观