

碳纳米管阵列超双疏性质的发现*

翟 锦 李欢军 李英顺 李书宏 江 雷[†]

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 用高温裂解酞菁金属络合物方法制备了几种具有不同形貌的阵列碳纳米管膜,并对其超疏水和超双疏性质进行了研究.对于具有均匀长度和外径的阵列碳纳米管膜,文章作者发现,在未经任何处理时,其表现出超疏水和超亲油性,与水的接触角为 $158.5 \pm 1.5^\circ$,与油的接触角为 $0 \pm 1.0^\circ$.经氟化处理后,则表现出超双疏性质,与水和油的接触角分别为 $171 \pm 0.5^\circ$ 和 $161 \pm 1.0^\circ$.对具有类荷叶结构的阵列碳纳米管膜,其表面形貌与荷叶的十分接近,且在未经任何处理时所表现出的超疏水性也与荷叶的非常接近,与水的接触角为 166° ,滚动角为 8° .这种超疏水和超双疏性质是由表面的纳米结构以及微米结构和纳米结构的结合产生的.这一发现为无氟超疏水表面/界面材料的研究提供了新的思路.

关键词 阵列碳纳米管膜 超疏水 超双疏

DISCOVERY OF SUPER - AMPHIPHOBIC PROPERTIES OF ALIGNED CARBON NANOTUBE FILMS

ZHAI Jin LI Huan-Jun LI Ying-Shun LI Shu-Hong JIANG Lei[†]

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract Several kinds of aligned carbon nanotube (ACNT) films with different morphologies were prepared by pyrolysis of metal phthalocyanines. Super-hydrophobic and super-amphiphobic properties were studied in detail. The ACNT films with fairly uniform length and external diameter showed super-hydrophobic and super-oileophilic properties, with contact angles (CAs) of $158.5 \pm 1.5^\circ$ and $0 \pm 1.0^\circ$ for water and rapeseed oil respectively. After fluorination treatment, these angles became $171 \pm 0.5^\circ$ and $161 \pm 1.0^\circ$, respectively, showing both super-hydrophobic and super-oileophobic properties, typical of a super-amphiphobic surface. For ACNT films with lotus-like structures, not only was the morphology close to that of lotus leaves, but their super-hydrophobic properties were almost the same also. The CA and sliding angle for water of this kind of films were 166° and 8° , respectively. These super-hydrophobic and super-amphiphobic properties are caused by the nanostructures and the combination of nanostructures and microstructures on the surface. This discovery may provide a new method to study super-hydrophobic surface/interface materials without fluorine.

Key words aligned carbon nanotube films, super-hydrophobic, super-amphiphobic

在降雨之后的荷塘里,我们常常可以看到许多水滴漂浮在荷叶上.这种现象是由于在荷叶的表面上有许多微小的乳突,这些乳突上含有疏水的蜡状物质,使得水滴不能渗入到荷叶中而引起的.这类疏水效果非常好的表面与水的接触角都比较大.最近,我们提出了双疏表面和超双疏表面的概念^[1],即,既疏水又疏油的表面为双疏表面,而与水和油的接触角都大于 150° 的表面为超双疏表面.超疏水和超双疏界面材料在工农业生产上和人们的日常生活中都有非常广阔的应用前景.例如,超疏水界面材料用在室外天线上,可以防积雪从而保证高质量地接收信

号,超双疏界面材料可涂在轮船的外壳和燃料储备箱上,可以达到防污、防腐的效果;在将它应用于石油管道的运输过程中,可以防止石油对管道壁粘附,从而减少运输过程中的损耗,并防止管道堵塞;将它用于水中运输工具或水下核潜艇上,可以减少水的阻力,提高行驶速度;用于微量注射器针尖上,可以完全消除昂贵的药品在针尖上的黏附及由此带来的

* 国家重点基础研究项目(批准号:G1999064504),国家自然科学基金重大项目(批准号:29992530)

2001-12-21 收到

[†] 通讯联系人. E-mail: jianglei@infoc3.icas.ac.cn

对针尖的污染,它还可用于修饰纺织品,做防水和防污的服装等.正是由于这类表面现象在工农业生产上和日常生活中都是非常重要的,因此这方面的研究引起了人们的极大兴趣.

影响固体表面浸润性的因素主要有两个(1)表面自由能(2)表面粗糙度.当表面自由能降低时,其疏水性能就会增强.然而,即使具有最低表面能的光滑表面,其与水的接触角也仅有 119° ^[2].为了得到更好的疏水效果,需要表面具有一定的粗糙度. Wenzel 和 Cassie 在表面粗糙度对浸润性的影响方面做出了开创性的工作^[3-5].

由于碳纳米管具有独特的物理和化学性质,使其在氢气和其他气体的存贮、催化剂载体、锂离子电池、平板显示器等方面呈现出广阔的应用前景.就碳纳米管的浸润性而言, Ebbesen 等对无序碳纳米管进行了详细的研究,发现其很容易被水润湿^[6,7].为了更好地研究碳纳米管的各种物理和化学性质,制备高度阵列的碳纳米管膜是非常必要的.

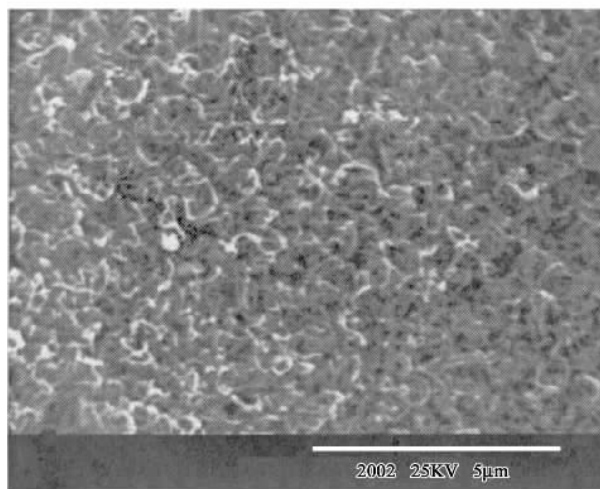
我们用的阵列碳纳米管膜的制备方法如下^[8]:将干净的石英玻璃片放在由石英玻璃管和带有控温装置的管式炉组成的流动反应器里,在加热过程中,向石英管里通入 Ar/H₂ 混合气流(体积比为 1:1).当炉子的中心区域温度达到 950℃ 后,将盛有一定量酞菁金属络合物的石英舟放入炉子中温度约为 500—600℃ 的区域.反应 5—10 分钟后,在石英玻璃片上就可以长出一层黑色的碳纳米管膜.

为了进行疏油化处理,将干燥后的阵列碳纳米管膜首先在热的浓硫酸/硝酸(体积比为 1:1)混合物中氧化处理 2 小时,随后用大量的超纯水漂洗样品,再在真空中干燥处理后,将样品放置到水解的氟硅烷甲醇溶液(1.0wt%)里浸泡 3 小时,随后在 150℃ 下热处理 1 小时.

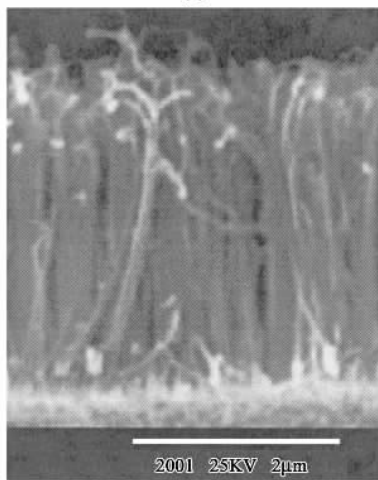
为了比较阵列碳纳米管膜和平躺在基底上的碳纳米管膜的浸润性差异,用刀片将阵列碳纳米管从基底上刮下,然后将其放入盛有无水乙醇的小烧杯中,超声分散 3—5 小时,以使碳纳米管充分分散开.之后,将一块干净的石英玻璃片放入烧杯底部,在真空中干燥分散含有碳纳米管的乙醇溶液,即可得到平躺的碳纳米管膜.

图 1(a)是一幅典型的阵列碳纳米管膜的俯视扫描电镜(SEM)图.由图可见,这种阵列纳米管表面纯度很高,几乎无杂质(如碳颗粒和其他含碳材料).图 1(b)给出的是阵列碳纳米管膜的侧视 SEM 图.由图可知,这种碳纳米管基本上垂直于基底,具有相当

均匀的长度和外径.根据实验条件的不同(如反应时间、气流速度等),碳纳米管的长度可以控制在几个微米到几十个微米.



(a)



(b)

图 1 阵列碳纳米管膜 SEM 图
(a)俯视图 (b)侧视图

为了研究这种阵列碳纳米管膜的浸润性,我们测量了水滴和植物油滴与这种膜的接触角.结果表明,这种碳纳米管膜是超疏水和超亲油的,与水 and 油的接触角分别为 $158.5 \pm 1.5^{\circ}$ 和 $0 \pm 1.0^{\circ}$.为了考察碳纳米管的这种阵列结构对其超疏水性质的影响,我们同时研究了平躺的碳纳米管膜.通过对其形貌的观察,我们发现碳纳米管被较均匀地分散,并且是平躺在基底上.这种膜与水的接触角为 $136.5 \pm 7.0^{\circ}$.表明碳纳米管的阵列结构确实对其超疏水质起了决定作用.为了获得超疏油表面,需要降低表面能,这可以通过用氟化物修饰阵列碳纳米管膜来实现.我们用水解的氟硅烷修饰这种氧化的纳米管膜.XPS 分析结果表明,未经处理的阵列碳纳米管膜

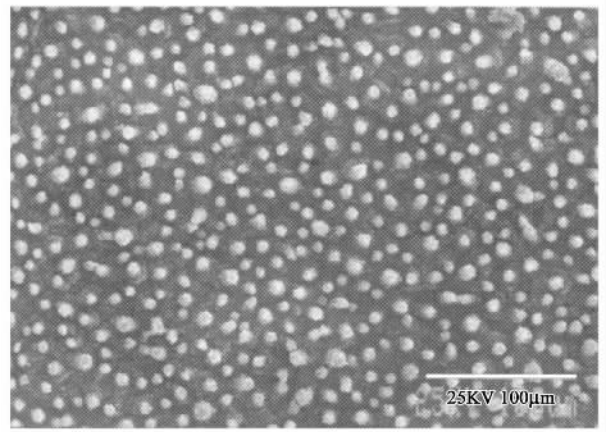
主要是由碳(95.30at%)组成.处理后的阵列碳纳米管膜表面的化学成分有6种元素,分别为C,F,Si,O,N,S等,原子百分比浓度分别为49.7,36.2,1.3,12.1,0.2,0.5,这表明修饰后的阵列碳纳米管膜主要含有碳和氟,说明阵列碳纳米管膜已经被氟化.修饰后的纳米管膜表面既疏水又疏油,与水和植物油的接触角分别为 $171 \pm 0.5^\circ$ 和 $161 \pm 1.0^\circ$,表现出了非常好的超双疏效果.另外,即使稍微或不倾斜基底,水滴在这种表面也很容易滚动.与修饰前的水和植物油的接触角对比可知,氟化修饰后的膜的疏水和疏油效果都大大提高.特别是对植物油,从超亲油突变为超疏油.

由于阵列碳纳米管膜表面十分粗糙,其表面粗糙度在600nm左右.在这种材料的表面,水滴不能进入到表面的气孔中,于是空气就存留在孔里.因此,这种表面可以看作是由空气和碳纳米管组成的复合界面.这样就可以把粗糙度因子 r 引入到Cassie和Baxter方程中,得到平整的表面与水的接触角 θ 和粗糙表面与水的接触角 θ_r 之间的关系式^[9]:

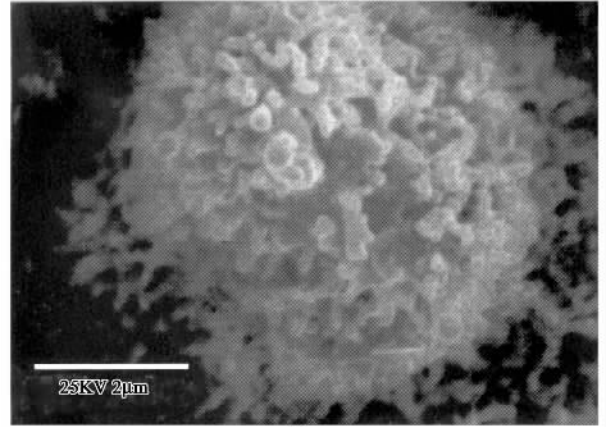
$$\cos\theta_r = rf_1 \cos\theta - f_2,$$

式中 f_1 和 f_2 分别为阵列碳纳米管膜表面上碳纳米管和空气所占的比例.该方程表明,粗糙表面的接触角 θ_r 随表面上空气所占比例 f_2 的增大而增大.根据已知的接触角值,我们可以粗略地估计一下 f_1 和 f_2 的大小.由于碳纳米管可以看作是由石墨片卷成的无缝圆柱管^[10],水滴在平整的石墨表面上的接触角 θ 为 86° ^[11],而在粗糙的阵列碳纳米管膜上的接触角 θ 为 $158.5 \pm 1.5^\circ$;水滴在氟硅烷处理过的平整玻璃表面上的接触角 θ 为 108° ^[12],在氟硅烷处理过的粗糙的阵列碳纳米管膜上的接触角 θ_r 为 $171 \pm 0.5^\circ$.由以上数据,我们可以算出 f_1 和 f_2 分别为0.06和0.94.这表明阵列碳纳米管膜的超双疏性质是由于其表面上碳纳米管所占的比例较小,空气所占的比例较大而引起的.纳米结构的存在导致了该表面的超双疏性质.

另外,我们制备了类荷叶结构的仿生阵列碳纳米管膜,研究了它的浸润性.这种碳纳米管膜的表面是由许多大小不等的乳突组成,这些乳突的尺寸范围在1—5 μm 之间,平均大小约3 μm ,乳突之间的间距范围在1—10 μm 之间,平均间距约6 μm .每一个乳突是由许多直径为40nm左右的碳纳米管组成的.图2(a)是一幅典型的荷叶表面结构的俯视SEM图.由图可见,荷叶表面是由许多大小不等的乳突组成,



(a)



(b)

图2

(a)荷叶表面结构的俯视SEM图(b)图(a)中一个乳突的放大

这些乳突的平均大小约为10 μm ,平均间距约12 μm ,而一个乳突是由许多直径为200nm左右的突起组成.因此,我们制备的这种碳纳米管膜的形貌的确非常类似于荷叶的结构,只是碳纳米管膜上的乳突大小和间距都要比荷叶表面上的小,并且碳纳米管膜上的微细结构也比荷叶表面上的小突起小得多.水滴在这种具有类荷叶结构的阵列碳纳米管膜上,其接触角为 166° ,滚动角为 8° .作为比较,我们同时测量了荷叶与水的接触角,对于直径约1.5mm的水滴来说,其值约为 160° ,滚动角为 7° .由此可见,这种碳纳米管膜不仅结构与荷叶非常类似,疏水效果也非常接近.由于表面化学成分对浸润性的影响比较大,为此,我们对这种阵列碳纳米管膜的表面元素进行了X射线光电子能谱分析,结果表明,该表面主要是由碳(89.775at%)组成.因此,我们制备的荷叶阵列碳纳米管膜表面上不含氟元素,即可达到相当于荷叶的超疏水效果.而这种超疏水的性质正是由表面具有微米结构的乳突和纳米结构的精细结构相结合而产生的.基于上述研究思想,我们又制备了具有

岛状结构和蜂房式结构的阵列碳纳米管膜,并研究了它们的浸润性,发现水在这两种表面上的接触角均大于 160° ,是一种超疏水表面。

由于各种氟化合物对环境的破坏日趋严重,当前世界各国都禁止使用这类化合物,于是研究人员就积极寻找这类氟化物的替代物,超疏水界面/界面材料的研究也不例外。我们所制备的具有类荷叶结构的超疏水阵列碳纳米管膜无疑为这方面的研究提供了新的思路。

综上所述,我们采用高温裂解酞菁金属络合物分别制备了具有不同形貌的阵列碳纳米管膜和类荷叶结构的阵列碳纳米管膜,并且研究了它们的浸润性。这种独特的超疏水和超双疏性质主要来源于其所具有的阵列结构和薄膜表面上非常大的空气比例。正是这种纳米结构以及微米结构和纳米结构的结合,使表面产生了如此的奇特性质。这种性质为阵列碳纳米管膜作为超双疏材料的应用提供了依据。

参 考 文 献

- [1] Jiang L, Wang R, Yang B *et al.* Pure Appl. Chem. 2000, 72: 73
- [2] Nishino T, Meguro M, Nakamae K *et al.* Langmuir, 1999, 15: 4321
- [3] Wenzel R N. Ind. Eng. Chem. 1936, 28: 988
- [4] Wenzel R N. J. Phys. Chem. 1949, 53: 1466
- [5] Cassie A B D. Discuss. Faraday Soc. 1948, 3: 11
- [6] Dujardin E, Ebbesen T W, Hiura H *et al.* Science, 1994, 265: 1850
- [7] Dujardin E, Ebbesen T W, Krishnan A *et al.* Adv. Mater. 1998, 10: 1472
- [8] Wang X B, Liu Y Q, Zhu D B. Appl. Phys. A 2000, 71: 347
- [9] Adamson A W, Gast A P. Physical Chemistry of Surfaces (6th ed.). New York: John Wiley & Sons, 1997. 358—359
- [10] Wildoer J W G, Venima L C, Rinzler A G *et al.* Nature, 1998, 391: 59
- [11] Adamson A W, Gast A P. Physical Chemistry of Surfaces (6th ed.). New York: John Wiley & Sons, 1997. 365
- [12] Tadanaga K, Katata N, Minami T. J. Am. Ceram. Soc. 1997, 80: 1040

·物理新闻·

电子变得有序了(Electrons Come to Order)

在 1999 年,科学家们发现,将一块结构形似三明治的光滑的砷化镓半导体晶体平板置于磁场中,让磁场垂直于平板。若将晶体逐渐冷却并调整磁场到一个合适的强度,这时就能观察到晶体内的电子会一致地选择相对于晶轴方向运动,同时可测到在这个方向上有极大的电导值。为什么电子会变得有序?这个问题长期困惑着科学家们,他们需要进行深入的研究。

最近美国 Colorado 大学的 L. Radzihovsky 教授和 Florida 大学的 A. T. Dorsey 教授认为这种效应有点类似于在磁场作用下磁性材料的磁畴或者处于电场感应下的液晶分子,但这两种粒子本身都具有一定的取向性。那么应如何来解释电子的这种有序排列呢?从实验上来看,电子是选择了在电荷密度波方向进行有序运动。一般来说,凡系统中存在着长程排斥势与短程吸引势的相互竞争时,系统内将会出现带状结构。对应于目前的电子系统,他们提出了一种类似于液晶的模型,他们认为在这种电子系统内也似乎存在着两种势:一种是电子间的泡利不相容原理所提供的等效吸引势;另一种是电子间的静电排斥势。在这两种势的影响下,电子系统内出现了带状结构,这类结构在一定的磁场强度下具有稳定性。涨落效应将会使带状结构出现分岔,从而在带状结构内产生出一系列的像迷宫一样的带状支路,这种情况非常类似于一组具有无规排列的液晶分子,他们在低温时将发生有序排列。如果再考虑到低温时的量子效应后,科学家们预测,这些带状结构会有振荡现象产生。

对于砷化镓晶体所具有的电子有序行为,科学家们仍然具有很多不同的看法,例如磁场能帮助磁性材料加强取向,但为什么会对砷化镓晶体起作用呢?最近美国伊利诺依大学的 E. Fradkin 教授和他的研究组以及加州理工学院的 J. Eisentein 教授和他的同事们都已在实验上观察到在磁场与温度的控制下,砷化镓晶体内产生的带状结构。他们的工作都将在 Physical Review B 上发表。

(云中客摘自 Physical Review Letters 27 May 2002)