

TiO₂纳米薄膜油下超疏水/超亲水性的可逆调控

康红军¹, 于晓妍¹, 来 华¹, 成中军², 刘宇艳¹

(1. 哈尔滨工业大学化工与化学学院, 新能源转换与储存关键材料技术工业和信息化部重点实验室,
2. 基础与交叉科学研究院, 哈尔滨 150001)

摘要 采用简单的提拉镀膜法制备了一种 TiO₂ 纳米薄膜, 在油相介质中, 水滴在其表面的接触角约为 160°, 呈现出油下超疏水状态. 当在湿度为 20% 的空气环境下对 TiO₂ 纳米薄膜进行紫外光照射 (60 min) 后, 该薄膜由油下超疏水状态转变为油下超亲水状态. 对紫外光照射后的 TiO₂ 纳米薄膜在 100 °C 下热处理 70 min 后, 该薄膜又恢复到了初始的油下超疏水状态. 因此, 通过紫外光照射和热处理可实现 TiO₂ 纳米薄膜油下超疏水性与油下超亲水性的可逆调控. TiO₂ 纳米薄膜油下水超浸润性可逆调控主要归因于薄膜表面的微纳米结构和化学组成变化的协同作用.

关键词 TiO₂ 纳米薄膜; 油下超疏水; 油下超亲水; 可逆调控

中图分类号 O611 **文献标志码** A

近年来, 具有特殊浸润性的界面材料受到人们越来越多的关注. 接触角大于 150° 的表面被称为超疏水表面, 这种特殊的疏水性在自清洁^[1]、抗辐射^[2]、抗腐蚀^[3]及液体运输^[4,5]等领域有广阔的应用前景. 接触角小于 10° 的表面被称为超亲水表面, 这种表面在生物抗黏附^[6]、微流体装置^[7]等方面具有重要应用. 因此, 实现界面材料浸润性从超疏水性到超亲水性的智能调控可满足不同领域的需求, 诸如智能微流体元件^[8-11]、生物医学工程^[12,13]及可控油/水分离^[14,15]等. 目前, 通过结合智能响应材料与表面粗糙结构, 已经制备出了大量具有智能可控浸润性的表面, 这些表面在外界刺激如温度^[16]、光^[17,18]、pH^[19]、电^[20]等作用下, 可实现超疏水/超亲水的可逆转换. 值得注意的是, 目前针对表面浸润性的智能调控多数是在空气中实现水的浸润性调控或者在水中实现油的浸润性调控^[21-24]. 例如 Jiang 等^[25]通过水热法合成了一种 ZnO 纳米棒阵列薄膜, 通过紫外光照射和暗藏实现了空气中超疏水/超亲水性可逆调控; Yong 等^[23]通过飞秒激光法刻蚀出了具有微纳米结构的 TiO₂ 表面, 通过紫外光照射和暗藏实现了表面水下超疏油性到超亲油性的可逆调控. 油下水的浸润性调控同样很重要, 例如油下超疏水材料有助于机械防腐蚀和油下微液滴反应等操作, 而油下超亲水材料则可以实现油的纯化功能等. 目前, 关于油下水的浸润性调控的报道较少. 最近, 我们课题组^[26]通过阳极氧化法制备出了规整有序排列的 TiO₂ 纳米管阵列, 通过紫外光照射和简单热处理实现了油下超疏水到超亲水的可逆调控, 然而, 这一结果仍然依赖于特殊的定向有序的 TiO₂ 纳米阵列结构. 本文以 TiO₂ 纳米粒子无水乙醇分散液为前驱液, 通过简单的提拉镀膜法制备了一种 TiO₂ 纳米薄膜, 该纳米薄膜是由 TiO₂ 纳米粒子无规则堆聚组成, 通过紫外光照射和热处理实现了 TiO₂ 纳米薄膜油下超疏水到超亲水的可逆调控, 且这种油下水浸润可逆调控具有良好的可循环性和普适性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TiO₂ 纳米粒子(上海阿拉丁试剂有限公司); 无水乙醇、正己烷、1,2-二氯乙烷、环己烷、石油醚及

收稿日期: 2018-07-11. 网络出版日期: 2018-12-03.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21304025, 51573035)资助.

联系人简介: 刘宇艳, 女, 博士, 教授, 主要从事形状记忆材料研究. E-mail: liuyy@hit.edu.cn

成中军, 男, 博士, 副研究员, 主要从事材料表面浸润性研究. E-mail: chengzhongjun@iccas.ac.cn

苯(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司);汽油来源于哈尔滨学府加油站;去离子水(哈尔滨文景蒸馏水厂).

SU8010 型扫描电子显微镜(SEM, 日本 Hitachi 公司);Empyrean 智能 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰 Panalytical 分析仪器公司);JC2000D5 型接触角测量仪(上海中辰数字技术设备有限公司);CHF-XM-500 W 氙灯(北京畅拓科技有限公司), 配套使用 356 nm 滤光片, 紫外光强度 10 mW/cm^2 ; X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 ThermoFisher 公司).

1.2 TiO_2 纳米薄膜的制备

将载玻片裁成尺寸为 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 的小片, 分别在去离子水和无水乙醇中超声清洗 15 min, 置于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干备用. 用天平称取 0.2 g TiO_2 纳米粒子粉末, 超声分散在 30 mL 无水乙醇中. 将预处理好的载玻片浸入到 TiO_2 纳米粒子均匀分散的无水乙醇分散液中, 然后以 0.5 cm/s 的速度向上提拉, 并在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 5 min, 完成一次镀膜. 如此重复提拉镀膜 3 次, 最终得到 TiO_2 纳米薄膜.

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 纳米薄膜的形貌及晶型结构分析

图 1(A)和(B)为制备的 TiO_2 纳米薄膜在不同放大倍率下的 SEM 照片. 从图 1(A)中可以看出, 玻璃片上形成了均匀涂覆的 TiO_2 纳米薄膜, 表明提拉镀膜法能够制备大面积的均匀涂覆的 TiO_2 纳米薄膜. 从图 1(B)及其插图中可以看出, 制备的 TiO_2 纳米薄膜由许多微纳米团簇状物组成, 团簇密集分布, 直径约 500 nm; 每个微纳米团簇状是由许多纳米粒子构成, 每个纳米粒子的直径约为 30 nm. 图 1(C)为制备的 TiO_2 纳米薄膜的断面 SEM 照片, 从图中可以看出 TiO_2 纳米薄膜厚度约为 $8 \text{ } \mu\text{m}$. TiO_2 纳米薄膜的 XRD 谱[图 1(D)]在 2θ 为 25.1° , 38.61° , 48.12° 和 55.06° 处分别出现了锐钛矿相 TiO_2 (101), (004), (200)和(211)晶面的特征衍射峰, 证明制备的 TiO_2 纳米薄膜为锐钛矿晶型.

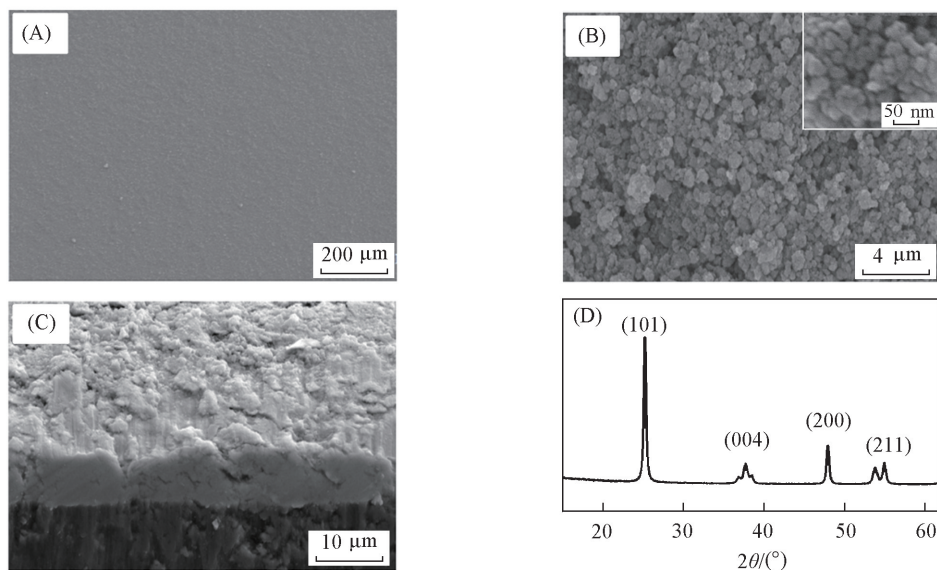


Fig.1 SEM images(A—C) and XRD pattern(D) of TiO_2 nanostructured thin film

(A) With low magnification; (B) with high magnification, the inset is the magnified image of nanoparticles; (C) cross-sectional view.

2.2 TiO_2 纳米薄膜浸润性的可逆调控

采用接触角测量仪对 TiO_2 纳米薄膜的浸润性进行研究. 在空气中, TiO_2 纳米薄膜呈现亲水、亲油状态, 如图 2(A)和(C)所示, 水和油(以 1, 2-二氯乙烷为例)的接触角分别为 28° 和 15° . 当对 TiO_2 纳米薄膜在湿度为 20% 的空气环境下用紫外光照射 30 min 后, 如图 2(B)和(D)所示, 水和油的接触角均变为 0° , 表明 TiO_2 纳米薄膜呈现超亲水、超亲油状态. 当将制备的 TiO_2 纳米薄膜放入油相中(以正己烷为例)时, 发现制备的 TiO_2 纳米薄膜呈现油下超疏水状态, 水的接触角高达 160° [图 2(E)]. 同样地, 对制备的 TiO_2 纳米薄膜在同样的环境下进行 60 min 紫外光照射后, 其油下水滴接触角变为 4° ,

呈现油下超亲水状态[图 2(F)]. 将紫外光照射后的 TiO₂ 纳米薄膜在温度为 100 °C 的烘箱中加热 70 min 后, 测试其油下水接触角, 发现 TiO₂ 纳米薄膜油下水接触角为 160°, 又回到了初始的油下超疏水状态. 上述结果表明, 通过紫外光照射和简单热处理可实现 TiO₂ 纳米薄膜油下超疏水性与油下超亲水性的可逆调控.

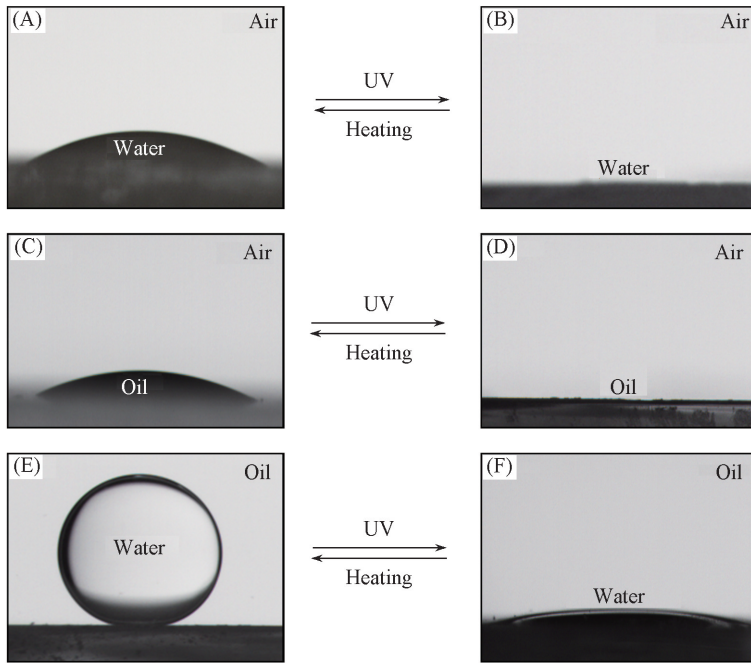


Fig.2 Reversible control wettability of the as-prepared TiO₂ nanostructured thin film

(A, B) Shapes of a water droplet (4 μL) on the as-prepared TiO₂ nanostructured thin film before (A) and after (B) UV irradiation in air.
(C, D) Shapes of an oil droplet (4 μL , 1, 2-dichloroethane) on the as-prepared TiO₂ nanostructured thin film before (C) and after (D) UV irradiation in air.
(E, F) Shapes of a water droplet (4 μL) on the as-prepared TiO₂ nanostructured thin film before (E) and after (F) UV irradiation in oil.

为了更详细地了解 TiO₂ 纳米薄膜在油下水浸润性的变化情况, 分别研究了紫外光照射时间和加热时间对 TiO₂ 纳米薄膜油下水浸润性的影响, 结果如图 3(A) 和 (B) 所示. 从图 3(A) 中可以看出, 随着紫外光照射时间的延长, TiO₂ 纳米薄膜油下水接触角逐渐降低, 当紫外光照射时间为 60 min 时, TiO₂ 纳米薄膜油下水接触角变为 4°, 呈现油下超亲水状态. 对紫外光照射的 TiO₂ 纳米薄膜在 100 °C 下进行热处理, 结果表明随着加热时间的增加, TiO₂ 纳米薄膜油下水接触角逐渐增大, 当加热时间为 70 min 时, TiO₂ 纳米薄膜油下水接触角又回到了 160°, 恢复了油下超疏水状态[图 3(B)]. 从图 3(C) 可以看出所制备的 TiO₂ 纳米薄膜可以在紫外光照射和加热处理下实现多次循环可逆调控, 展现出了良好的稳定性. 此外, 除正己烷外, 制备的 TiO₂ 纳米薄膜在汽油、苯、环己烷和石油醚等其它油相介质中也能实现这种油下超疏水到油下超亲水的可逆调控[图 3(D)], 表明我们制备的 TiO₂ 纳米薄膜油下超浸润可逆调控具有良好的普适性.

2.3 TiO₂ 纳米薄膜油下水超浸润可逆调控机理分析

为了进一步理解 TiO₂ 纳米薄膜油下超疏水/超亲水可逆调控的原因, 对其内在机理进行了深入探讨. 众所周知, 材料表面浸润性是由表面的化学组成和微观几何结构共同决定的^[6]. 首先, 我们对薄膜表面的化学组成变化进行了分析. 图 4 为制备的 TiO₂ 纳米薄膜在紫外光照射前后以及热处理后表面 C_{1s} 和 O_{1s} 区域的高分辨 XPS 谱图. 从图 4 的 C_{1s} 区域高分辨 XPS 谱图[图 4(A)] 中可以看出, 紫外光照射前的薄膜在结合能为 286.4 eV 处出现了 C—O 键的特征峰[图 4(A)], 这是由于 TiO₂ 纳米薄膜表面吸附了一定量的含碳有机污染物^[27]. O_{1s} 区域的高分辨 XPS 谱图在结合能为 534.2 eV 处也发现了属于含碳污染物的 C—O 键的特征峰[图 4(B)], 根据特征峰的相对峰面积计算, 含 C—O 键有机污染物的相

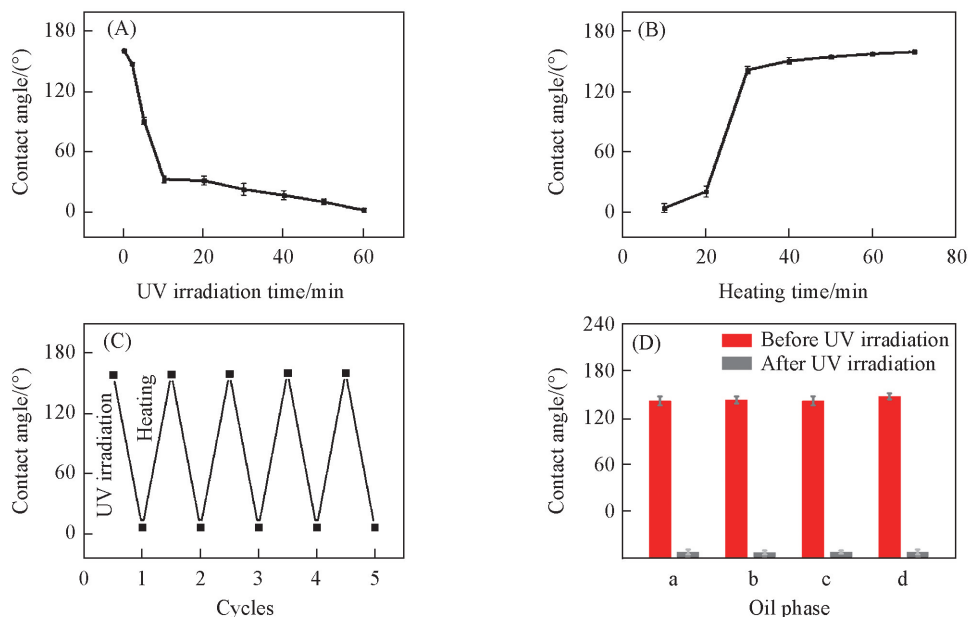


Fig.3 Dependence of under-oil water contact angle on UV irradiation (A) and heating time (B) on TiO₂ nanostructured thin film, the cycles of the reversible wettability control on TiO₂ nanostructured thin film (C) and reversible wettability control of TiO₂ nanostructured thin film under various oils (D)

(D) a. Gasoline; b. benzene; c. cyclohexane; d. petroleum ether.

对含量为 9.58%。此外,在结合能为 532.4 和 533.2 eV 处还分别出现了归属于 Ti—OH 和吸附 H₂O 分子的特征峰^[26],相对含量分别为 33.12%和 22.35%,进一步表明 TiO₂ 纳米薄膜表面在紫外光照射前不仅吸附少量的含 C—O 键有机污染物,还存在一定量的 Ti—OH 和吸附 H₂O 分子。从图 2(C)可以看出,初始制备的 TiO₂ 纳米薄膜在空气中呈现高的亲油性,因此当薄膜被置于油相介质中时,油相介质能够很容易地进入到 TiO₂ 纳米颗粒间的空隙中,并且少量的含碳有机污染物还能增加油相与 TiO₂ 纳米颗粒间的亲和力。在这种情况下,当水滴接触薄膜表面时,水滴只能处于 Cassie 态[图 5(A)].在这种状态下,由于 TiO₂ 纳米颗粒空隙中油相介质的存在,有效阻碍了水滴进入到 TiO₂ 纳米颗粒之间,水滴只能与薄膜表面少量的纳米颗粒相接触,因此 TiO₂ 纳米薄膜表面呈现油下超疏水性。当 TiO₂ 纳米薄膜在紫外光下照射 60 min 后,由于 TiO₂ 属于一种典型的光敏半导体,紫外光能够使 Ti⁴⁺ 还原为 Ti³⁺,在 TiO₂ 表面形成氧空位^[28],这些氧空位能够有效分解吸附的有机污染物,同时能够解离和吸附空气中水分子,从而引起薄膜表面化学组分的变化。从图 4(B)和(E)中可以看出, TiO₂ 纳米薄膜经紫外光照射后在 C_{1s} XPS 谱图中结合能为 286.4 eV 处的 C—O 键有机污染物特征峰消失,同时在 O_{1s} XPS 谱图中结合能为 534.2 eV 处的 C—O 键有机物污染物特征峰也消失,表明 TiO₂ 纳米薄膜表面的含 C—O 键有机污染物被分解去除。此外,在结合能为 532.4 和 533.2 eV 处的信号峰强度增大,表明所对应的 Ti—OH 和吸附 H₂O 分子的相对含量增加,分别增加至 37.29%和 28.65%。因此,当紫外光照射后的 TiO₂ 纳米薄膜表面放置于油相介质中时,由于薄膜表面在空气中仍呈现超亲油性[图 2(D)].油相介质依然能够进入到 TiO₂ 纳米粒子间的空隙中,但与紫外光照前相比,此时 TiO₂ 纳米薄膜表面含 C—O 键的有机污染物已经被完全分解,降低了薄膜表面的疏水力,也降低了油相与纳米管间的亲和力,并且由于薄膜表面 Ti—OH 和吸附 H₂O 分子的相对含量明显增加,显著增强了薄膜表面与水滴间的亲和力(这些增加的 Ti—OH 和吸附 H₂O 分子能够与水滴间形成氢键),同时在微纳米结构的毛细作用下,水滴更容易润湿纳米薄膜,因此 TiO₂ 纳米薄膜展现出油下超亲水状态[图 5(B)].当对 TiO₂ 纳米薄膜进行热处理后,从图 4(C)和(F)可以看出,薄膜表面的 C_{1s} XPS 谱图中在结合能为 286.4 eV 处又出现了 C—O 特征峰^[27],同时在 O_{1s} XPS 谱图中结合能为 534.2 eV 处含 C—O 键的有机污染物特征峰也重新出现^[29],其相对含量为 6.02%,并且与结合能 532.4 和 533.2 eV 对应的 Ti—OH 和吸附 H₂O

分子的相对含量也分别降低到 34.84% 和 23.52%，表明 TiO₂ 纳米薄膜的表面化学组成又基本恢复到了初始状态，因此 TiO₂ 纳米薄膜又呈现出了油下超疏水状态。

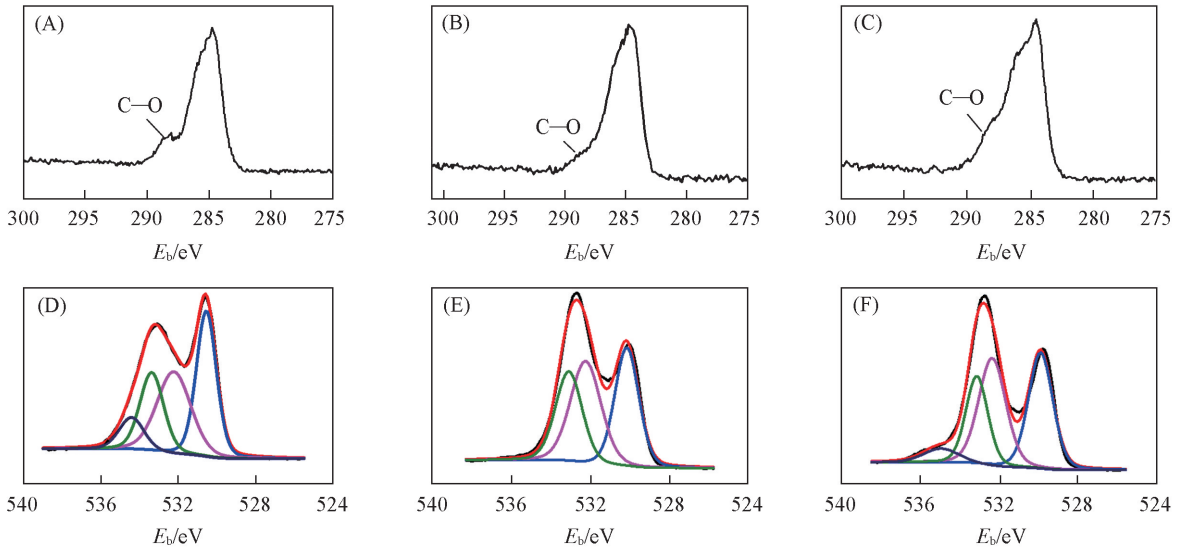


Fig.4 XPS spectra of TiO₂ nanostructured film in C_{1s} (A—C) and O_{1s} (D—F) regions

(A), (D) Before UV irradiation; (B), (E) after UV irradiation; (C), (F) after heating.

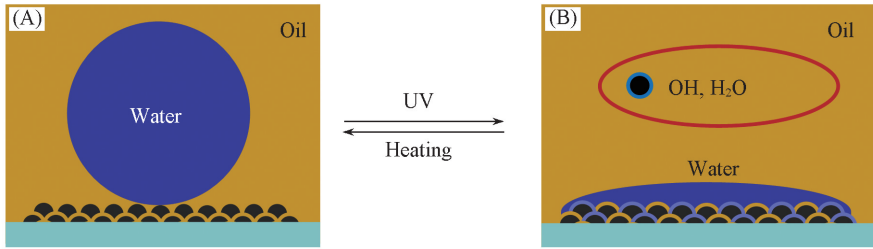


Fig.5 Schematic illustration of under-oil reversible wettability control on the as-prepared film

(A) Under-oil superhydrophobic state; (B) under-oil superhydrophilic state.

3 结 论

采用提拉镀膜法制备了 TiO₂ 纳米薄膜，通过紫外光照射和热处理实现了 TiO₂ 纳米薄膜油下超疏水和油下超亲水的可逆调控，并且这种油下水超浸润性可逆调控具有良好的可循环性和普适性。研究表明，制备的 TiO₂ 纳米薄膜油下超疏水/超亲水浸润性转换主要归因于 TiO₂ 纳米薄膜表面化学组成的变化与微纳米结构的共同作用。

参 考 文 献

- [1] Li X., Reinhoudt D., Crego-Calama M., *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 1350—1368
- [2] Min W., Jiang B., Jiang P., *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 3914—3918
- [3] Shi Y. L., Feng X. J., Wang S. Q., Feng C. C., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(3), 456—463 (石彦龙, 冯晓娟, 王随乾, 冯春春. 高等学校化学学报, **2017**, 38(3), 456—463)
- [4] Zhao N., Xie Q., Kuang X., Wang S., Li Y., Lu X., Tan S., Shen J., Zhang X., Zhang Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 2739—2745
- [5] Chen L., Liu M., Bai H., Chen P., Xia F., Han D., Jiang L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 10467—10472
- [6] Feng L., Zhang Z., Mai Z., Ma Y., Jiang L., Zhu D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2012—2014
- [7] Truman P., Uhlmann P., Frenzel R., Stamm M., *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 3601—3604
- [8] Wang S. T., Liu K. S., Yao X., Jiang L., *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 8230—8293
- [9] Xin B. W., Hao J. C., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 769—782

- [10] Feng L., Li S., Li Y., Li H., Zhang L., Zhai J., Song Y., Liu B., Jiang L., Zhu D., *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 1857—1860
- [11] Deng X., Mammen L., Butt H. J., Vollmer D., *Science*, **2012**, *335*, 67—70
- [12] Lai Y. K., Lin L. X., Pan F., Huang J. Y., Song R., Huang Y. X., Lin C. J., Fuchs H., Chi L. F., *Small*, **2013**, *9*, 2945—2953
- [13] Falde E. J., Yohe S. T., Colson Y. L., Grinstaff M. W., *Biomaterials*, **2016**, *104*, 87—103
- [14] Lin Q. T., Sun W., Zhang Q., Pan H. F., Xu J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, *38*(3), 464—470(李钦涛, 孙文, 张芹, 潘惠芬, 徐杰. 高等学校化学学报, **2017**, *38*(3), 464—470)
- [15] Yong J. L., Chen F., Yan Q., Huo J. L., Hou X., *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 4168—4217
- [16] Huang X., Sun Y. J., Soh S., *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 4062—4068
- [17] Lim H. S., Kwak D. H., Lee D. Y., Lee S. G., Cho K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 4128—4129
- [18] Chen M. L., Besenbacher F., *ACS Nano*, **2011**, *5*, 1549—1555
- [19] Malm J., Sahramo E., Karppinen M., Ras R. H. A., *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 3349—3352
- [20] Lahann J., Mitragotri S., Tran T. N., Kaido H., Sundaram J., Choi I. S., Hoffer S., Somorjai G. A., Langer R., *Science*, **2003**, *299*, 371—374
- [21] Hayase G., Kanamori K., Fukuchi M., Kaji H., Nakanishi K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 1986—1989
- [22] Lü T., Cheng Z. J., Lai H., Zhang E. S., Liu Y. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, *37*(7), 1351—1356(吕通, 成中军, 来华, 张恩爽, 刘宇艳. 高等学校化学学报, **2016**, *37*(7), 1351—1356)
- [23] Yong J., Chen F., Yang Q., Farooq U., Hou X., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 10703—10709
- [24] Li Y., Luong D. X., Zhang J., Tarkunde Y. R., Kittrell C., Sargunarf J., Ji Y., Amusch C. J., Tour J. M., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1700496—1700504
- [25] Feng X. J., Feng L., Jin M. H., Zhai J., Jiang L., Zhu D. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 62—63
- [26] Kang H. J., Liu Y. Y., Lai H., Yu X. Y., Cheng Z. J., Jiang L., *ACS Nano*, **2018**, *12*, 1074—1082
- [27] Park J. T., Koh J. H., Koh J. K., Kim J. H., *Appl. Surf. Sci.*, **2009**, *255*, 3739—3744
- [28] Wang R., Sakai N., Fujishima A., Hashimoto K., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 2188—2194
- [29] Poulleau J., Devilliers D., Groult H., Marcus P., *J. Mater. Sci.*, **1998**, *32*, 5645—5651

Reversible Control of Under-oil Superhydrophobicity to Superhydrophilicity on TiO₂ Nanostructured Thin Film[†]

KANG Hongjun¹, YU Xiaoyan¹, LAI Hua¹, CHENG Zhongjun^{2*}, LIU Yuyan^{1*}

(1. Ministry of Industry and Information Technology Key Laboratory of Critical Materials Technology for New Energy Conversion and Storage, School of Chemistry and Chemical Engineering,

2. Academy of Fundamental and Interdisciplinary Sciences, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract A TiO₂ nanostructured thin film was prepared by a simple pull-out coating method. The as-prepared TiO₂ nanostructured thin film shows under-oil superhydrophobicity with water contact angle (WCA) of 160°. Upon UV irradiation for 60 min with humidity of 20% in air, TiO₂ nanostructured thin film can switch from under-oil superhydrophobicity to superhydrophilicity. When the UV-irradiated TiO₂ nanostructured thin film was heated at 100 °C for 70 min, the thin film can restore initial under-oil superhydrophobic state. The results indicate the reversible control of under-oil superhydrophobicity to superhydrophilicity on TiO₂ nanostructured thin film can be realized by alternation of UV irradiation and heating process. The reversible control of under-oil water super-wetting on TiO₂ nanostructured thin film can be ascribed to the cooperative effect between the surface nanostructure and the chemical composition variation.

Keywords TiO₂ nanostructured thin film; Under-oil superhydrophobicity; Under-oil superhydrophilicity; Reversible control

(Ed.: F, K, M)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.21674030, 51573035).