Vol 30 高等学校化学学报 No. 7
2009年 7月 CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES 1371～1374

SDBS/HCl化学刻蚀法制备具有纳米-微米混合结构的铝基超疏水表面

潘立宁, 董慧茹, 毕鹏禹
(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要 采用阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作为辅助刻蚀剂, 利用盐酸刻蚀, 在铝基质的表面形成了纳米-微米混合的粗糙结构; 化学刻蚀后的粗糙表面经过 1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*全氟癸烷基三乙氧基硅烷(FDTES)的修饰, 形成了接触角大于 160°的超疏水表面. 扫描电镜表征结果显示, 所得到的超疏水表面具有纳米-微米混合结构; 基于此, 利用气泡辅助刻蚀机理初步解释了二级混合结构产生的原因, 认为是坑刻蚀和位错刻蚀的共同作用导致了混合结构的产生. 此外, 不同 pH和长时间暴露实验证明所制备的铝基超疏水表面具有良好的稳定性.

关键词 十二烷基苯磺酸钠; 纳米-微米混合结构; 铝; 超疏水
中图分类号 O647 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2009)07-1371-04

超疏水表面是指与水的接触角大于 150°的固体表面[1]. 由于其表面具有良好的拒水性和自清洁性, 超疏水表面在自清洁材料、船用涂料、微流体装置以及抗黏附涂料等[2～9]许多领域中具有重要的应用前景, 从而备受关注. 在基体表面构建合适的粗糙结构, 并进行表面疏水化处理是人们制备超疏水表面的常用方法. 目前, 制备粗糙表面已有激光刻蚀法[10]、溶胶凝胶法[11]、气相沉积法[7]、电化学法[12]、纳米管阵列法[13]和化学刻蚀法[14,15]等方法. 其中, 化学刻蚀法不需要特殊的仪器设备, 操作简单, 对超疏水表面的理论研究以及工业化制备都具有重要的潜在意义. 然而, 简单的化学刻蚀方法只能形成微米级粗糙[1]或纳米级粗糙[15]表面, 无法形成经典的纳米-微米混合结构[16,17]. 本文在 HCl刻蚀的基础上, 利用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)存在下的气泡辅助作用在铝基表面形成了纳米-微米混合结构, 粗糙表面在疏水化后达到了超疏水效果. 同时, 对混合结构的形成机制进行了探讨, 为用其它化学刻蚀方法构建纳米-微米混合结构提供了一条新的思路. 此外, 在铝质基材表面构建超疏水结构, 对于开展相关材料的防腐、自清洁方面的应用研究和理论研究都具有实际意义.

1 实验部分

1.1 试 剂

铝片购自上海精细化学技术有限公司, 纯度大于 99.5%, 厚度为 0.1 mm; 水为超纯水; 盐酸、甲醇、十二烷基苯磺酸钠均为分析级试剂, 购自北京化工厂; 1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*全氟癸烷基三乙氧基硅烷(1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-Perfluorodecyltriethoxysilane, FDTES)纯度为 97%, 购自阿法埃莎化学有限公司; 重铬酸钾洗液由 5 g重铬酸钾固体溶于 100 mL浓硫酸-水(体积比 9∶1)配制而成.

1.2 铝基超疏水表面的制备

将切割成 1 cm×1 cm大小的铝片浸入重铬酸钾洗液中, 超声清洗 30 min, 然后用大量超纯水冲洗, 除去硅片表面的油污. 将清洗好的铝片浸入含有 4 mmol/L十二烷基苯磺酸钠的 6 mol/L HCl溶液中刻蚀 2～3 min. 刻蚀完毕后, 立即将铝片浸入盛有超纯水的烧杯中, 使反应迅速停止, 并超声清洗, 除去表面物质. 将刻蚀好的铝片放入烘箱中, 于 150 ℃下加热 30 min, 然后将铝片浸入到 FDTES的甲醇溶液(质量分数为 1.0%)中, 室温下反应 2 h, 然后将铝片放入烘箱中, 于 150 ℃下加热 1 h, 即得到

收稿日期: 2008-10-14.
联系人简介: 董慧茹, 女, 教授, 主要从事表面化学研究. E-mail: donghr@mail.buct.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

铝基超疏水表面.

1.3 表 征

用扫描电镜 (S4700, Hitachi)观察试样的表面形貌,在测试前对试样进行喷金处理. 用接触角测量仪 (OCA20, Dataphysics Inc.)测量水滴在试样表面的接触角,水滴大小为 5 μL,本文数据是在 5个不同位置下测量的平均值.

2 结果与讨论

2.1 粗糙表面及其形成机制

图 1为两种化学刻蚀方法对铝片刻蚀后形成的粗糙表面,所得到的刻蚀面经过氟化处理得到了超疏水表面, SDBS/HCl和 HCl刻蚀[15]得到的超疏水界面接触角分别为大于 160°[图 1(B)插图]和 155°.由此可见,采用 SDBS/HCl化学刻蚀,在铝片表面上形成了类似单纯 HCl刻蚀铝片所形成的阶梯状粗糙结构,但仔细观察可以发现其中存在很大的不同: 首先,整个刻蚀表面 [图 1(A)]不如单纯 HCl刻蚀形成的表面 [图 1(C)]平整,存在一些比较大的刻蚀坑; 其次,从放大图像可以发现,采用 SDBS/HCl刻蚀剂形成的阶梯状粗糙结构 [图 1(B)]的边缘比单纯 HCl刻蚀形成的阶梯结构 [图 1(D)]边缘圆滑. 正是由于双重粗糙的模式,导致了 SDBS/HCl刻蚀得到的铝基超疏水界面疏水性大于单纯 HCl刻蚀得到的铝基超疏水界面.

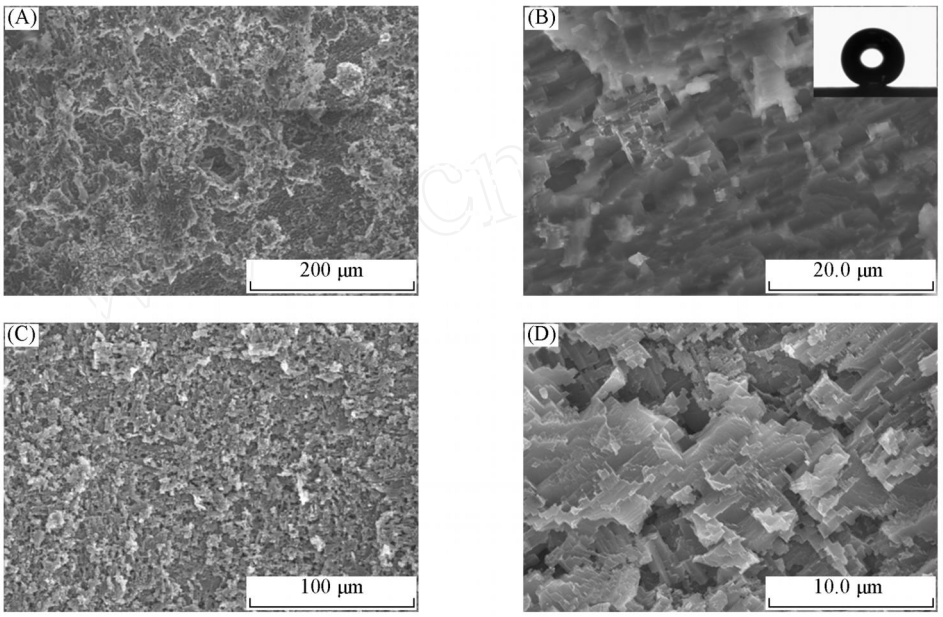


Fig. 1 SEM images of the aluminum surfaces after SDBS/HCl etching(A, B) and HCl etching(C, D)

SDBS/HCl刻蚀所形成的微米级刻蚀坑和纳米阶梯状的双重结构可用图 2所示模式进行解释. 盐酸与铝的反应过程中会产生氢气泡,阴离子表面活性剂 SDBS自发吸附在所产生的氢气泡表面. SDBS的阴离子极性头对氢离子的吸附作用使得部分氢离子也围绕氢气泡分布. 这种分布模式使得接近铝片表面的氢离子浓度产生差异: 接近气泡表面浓度偏高,远离气泡表面浓度偏低. 这就使得铝片接近气泡的表面刻蚀速度较快,两个气泡之间的铝片表面刻蚀速度较慢,因此形成了大尺度范围内的高低不平 [图 1(A)]. 铝片表面纳米级别的阶梯状结构的形成,是由于在实际晶体的内部总是大量地存在着线型缺陷,当以适当的刻蚀剂浸蚀金属的表面时,就有可能使晶体表面能量较高的部分优先溶解,从而产生这种深浅不同的阶梯状结构[15].

以上分析说明,在整个刻蚀过程中同时存在坑刻蚀和位错刻蚀[15]. 然而,即使位错刻蚀也与单纯 HCl刻蚀得到的效果存在明显的差别,位错边缘并不是棱角分明,而是圆滑了许多. 这是由于表面活性剂的加入,导致晶体表面不同程度吸附表面活性剂分子造成的. 在位错的边缘,由于与溶液体系的接触面较大,可以吸附较多的 SDBS分子,因此,其刻蚀速率在一定程度上被减缓了. 这样被减缓的刻

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

蚀速率，使得刻蚀面不再像简单的位错刻蚀那样，突出部分浸蚀非常迅速. 这也是 SDBS辅助刻蚀产生较为光滑表面的原因.

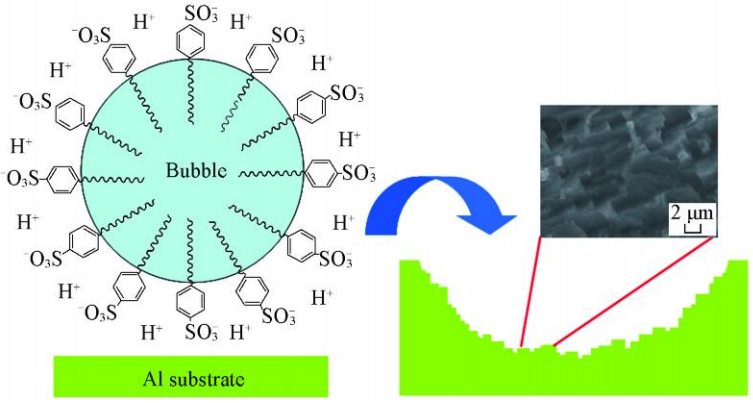


Fig. 2　Formation mechanism of the roughness structure in the SDBS/HCl etching process

同时，考察了刻蚀时间对铝片表面疏水性能的影响，结果如图 3所示. 从图 3可以看出，整个刻蚀过程经历了两个步骤：在 120 s以前，铝片表面经 FDTES修饰后的接触角没有明显变化；从 120 s开始，铝片表面经 FDTES修饰后的接触角开始逐渐增大，当刻蚀时间达到 150 s后，铝片表面的接触角开始大于 150°，最终其接触角达到了 160°以上. 这是因为在刻蚀初期，铝片表面呈现较为光滑的平面，尽管存在位错刻蚀[15]，但并不明显. 随着刻蚀的进行，位错部分的刻蚀逐渐加深，这样形成的裸露位错越来越多，一方面，表面积的增加，加速了刻蚀过程；另一方面，位错加深，使得表面粗糙度不断增加. 在铝片表面粗糙度出现一个较大变化之前，存在一个位错扩大期，因此，出现了接触角稳定期 (图 3). 在 120 s之后，整个铝片表面由于逐渐加深的位错粗糙，使得表面接触角不断增加，最终在 150 s之后达到了超疏水效果.

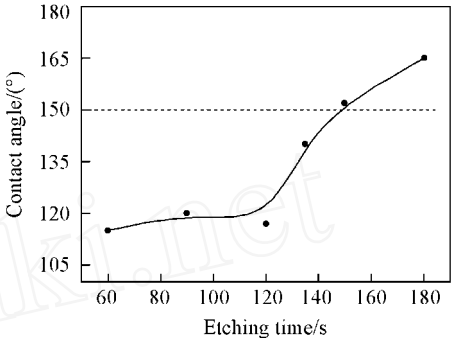


Fig. 3　Effect of etching time on the hydrophobicity of the aluminum surface

2.2　铝基超疏水表面的黏附性能和稳定性

对超疏水表面进行了一系列性能测试. 在图 4的黏附性能实验中，向上移动的铝片使其表面与水滴 (5 μL)充分接触，然后向下移动铝片，水滴不会黏附在铝片表面，这说明铝片在经过本实验采用的方法处理后，其表面与水的黏附作用很弱，显示出良好的非黏附性能.

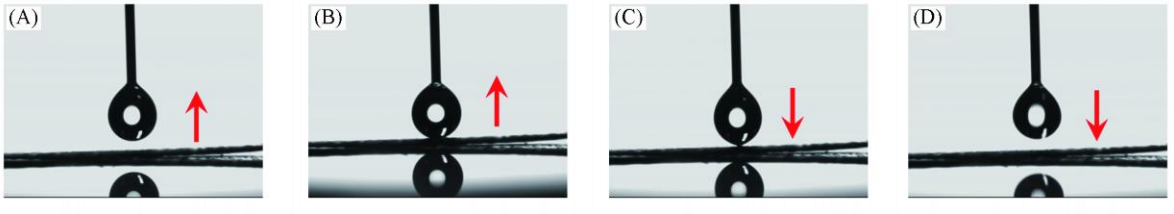


Fig. 4　Adhesion properties of the superhydrophobic aluminum surface[(A)→(D)]

目前，在已研究过的许多超疏水界面中，其耐腐蚀性弱和稳定性差是存在的较为明显的两个问题，因此对所得到的超疏水界面的耐腐蚀性和稳定性进行了考察. 图 5为不同 pH的水滴在铝基超疏水表面的接触角. 从图 5可以看到，在误差允许范围内，不同 pH下的接触角基本一致，都大于 160°，说明所得到的铝基超疏水表面在很宽的 pH范围内具有良好的耐腐蚀性能. 图 6显示了铝基超疏水表面在空气中不同的暴露时间下，其接触角的变化情况. 从图 6可以看出，铝基超疏水表面在放置 20 d后，仍然显示出了良好的超疏水性能，证明了本文所得铝基超疏水界面具有很好的稳定性.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

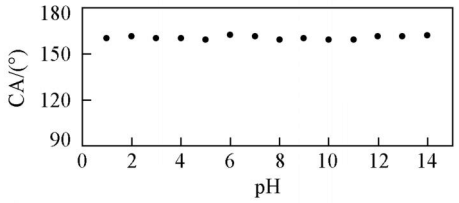


Fig. 5 Contact angle(CA) of a water droplet with different pH on a superhydrophobic aluminum surface

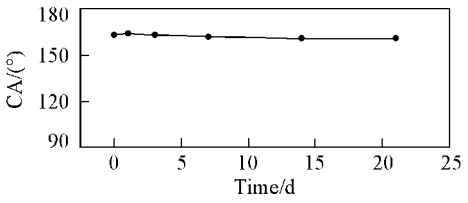


Fig. 6 Water contact angles(CA) of a superhydrophobic aluminum surface exposed to air for different time

参 考 文 献

[1] Cao M. W., Song X. Y., Zhai J., *et al*. J. Phys. Chem. B[J], 2006, **110**: 13072—13075

[2] Zhang L. B., Chen H., Sun J. Q., *et al*. Chem. Mater. [J], 2007, **19**: 948—953

[3] Baldacchini T., Carey J. E., Zhou M., *et al*. Langmuir[J], 2006, **22**: 4917—4919

[4] Zhao N., Xie Q. D., Weng L. H., *et al*. Macromolecules[J], 2005, **38**: 8996—8999

[5] Yang L. L., Bai S., Zhu D. S., *et al*. J. Phys. Chem. C[J], 2007, **111**: 431—434

[6] Li Y., Lee E. J., Cho S. O.. J. Phys. Chem. C[J], 2007, **111**: 14813—14817

[7] ZHANG Ya-Nan(张亚男), XIA Fan(夏帆), WANG Nü(王女), *et al*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(3): 568—570

[8] XIE Yong-Yuan(谢永元), ZHOU Yong-Liang(周勇亮), YU Xiao-Chun(俞小春), *et al*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(8): 1577—1580

[9] YAO YU-Xing(姚昱星), YAO Xi(姚希), LI Zuo-Lin(李作林), *et al*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2008, **29**(9): 1826—1828

[10] Song X. Y., Zhai J., Wang Y. L., *et al*. J. Phys. Chem. B[J], 2005, **109**: 4048—4052

[11] GUO Zhi-Guang(郭志光), ZHOU Feng(周峰), LIU Wei-Min(刘维民). Acta Chimica Sinica(化学学报)[J], 2006, **64**(8): 761—766

[12] Li M., Zhai J., Liu H., *et al*. J. Phys. Chem. B[J], 2003, **107**: 9954—9957

[13] Feng L., Li S., Li H., *et al*. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2002, **41**(7): 1221—1223

[14] LI Yan-Feng(李艳峰), YU Zhi-Jia(于志家), YU Yue-Fei(于跃飞), *et al*. J. Chem. Eng. Chinese Universities(高校化学工程学报)[J], 2008, **22**(1): 6—10

[15] Qian B. T., Shen Z. Q.. Langmuir[J], 2005, **21**: 9007—9009

[16] Barthlott W., Neinhuis C.. Planta[J], 1997, **202**: 1—8

[17] Lee W., Jin M. K., Yoo W. C., *et al*. Langmuir[J], 2004, **20**: 7665—7669

Preparation of Aluminum Superhydrophobic Surface with Nano-Micro Mixed Structure by SDBS/HCl Etching Method

PAN Li-Ning, DONG Hui-Ru*, BI Peng-Yu

(School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, *China)*

Abstract The SDBS/HCl mixed solution was used to etch aluminum surface, and some nano-micro mixed structures were appeared on the surface. After modified by 1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-perfluorodecyltriethoxysilane (FDTES), the aluminum surface was reached superhydrophobility, and the water contact angle was more than 160°. The SEM experimental results showed that the aluminum superhydrophobic surface was of nano-micro mixed structure. According to the phenomenon, the bubble assisted etching mechanism (pit-etching and dislocation etching) was used to primarily explain the cause of the two-step mixed structures. Moreover, the experiments of different pH and different exposure time showed the aluminum superhydrophobic was very stable.

Keywords Sodium dodecyl-benzenesulfonate; Nano-micro mixed structure; Aluminum; Superhydropobic

(Ed.: V, I)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net