

•科普•

doi: 10.3866/PKU.DXHX202210057

www.dxxh.pku.edu.cn

基于纳米铜涂层的超浸润织物的制备及应用 ——推荐一个化学科普实验

肖怡婷, 赵瑾瑜, 孟莹, 帅琴, 欧阳磊*

中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 武汉 430074

摘要: 纳米材料功能化的新型织物因具有抗污、防水等特性, 得到了广泛应用, 但背后的原理却少有了解。本实验通过铜还原反应, 在织物表面生成纳米铜涂层, 得到超疏水织物; 通过氧化处理, 使织物展现出水下超疏油、水下超疏水性。通过展示铜超浸润织物的特性, 并结合多种互动方案探究背后的原理, 具有重要的科普意义和价值。

关键词: 纳米织物涂层; 纳米铜; 超浸润; 水下超疏水; 水下超疏油

中图分类号: G64; O6

Fabrication and Application of Nano-Copper Superwetting Fabric Coating: A Chemical Science Popularization Experiment

Yiting Xiao, Jinyu Zhao, Ying Meng, Qin Shuai, Lei Ouyang *

Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 4300074, China.

Abstract: Nanomaterial coatings endow traditional fabrics with incomparable properties, such as anti-fouling and waterproofing, and have thus garnered widespread attention. However, the underlying principle of such properties is not widely known. In this experiment, a superhydrophobic fabric coating was produced by a simple copper reduction reaction. After oxidation treatment, the fabric exhibited superhydrophobicity in oil and superoleophobicity in water. Thus, demonstrating the characteristics of copper superwetting fabrics with typical interactive experiments would be significant in popularizing science.

Key Words: Nanostructure textile coating; Nano-copper; superwetting; Superhydrophobicity under oil; Superoleophobicity under water

基于纳米涂层的新纺织材料已由科学研究逐步走进人们的日常生活, 例如2022年北京冬奥会中大放异彩的“保温神器”正是基于我国科研人员研发的石墨烯柔性热管理材料。这种新型织物不仅可为赛场人员提供保暖, 还可为座椅、桌子等材料提供加热与保温功能, 解决了低温环境下大型户外场馆的温暖保障这一世界领域的难题^[1]。实际上, 为普通织物附上“纳米材料铠甲”, 可得到各式各样具有不同功能的新纺织物。例如, 防火耐热的消防服、防紫外线的防晒衣等, 都能找到纳米材料的身影。其中防水抗污的超疏水T恤由于其独特的超浸润特性^[2], 一经面世便得到了广泛的关注, 但这类织物能产生上述特性的原因却少为人知。

为了更好地向大众科普超浸润织物材料特性及其背后的科学原理, 本实验选用廉价易得的布料作为基底, 通过还原反应, 在织布上化学沉积一层具有特殊微纳结构的纳米铜, 制备基于纳米铜涂

收稿: 2022-10-20; 录用: 2022-12-29; 网络发表: 2023-01-31

*通讯作者, Email: ouyanglei@cug.edu.cn

基金资助: 中国地质大学(武汉)基层教学组织与能力建设项目(2020G54)

层的超疏水性织物。上述表面通过氧化处理后，由于形成双亲性的氧化铜，材料变为亲水性，但由于上述微纳结构的保留，使得材料出现“水下超疏油”和“油下超疏水”现象。通过在60℃下进行简单的真空干燥，氧化铜可被还原为纳米铜，使超亲水性涂层恢复到超疏水性，实现亲疏水性能的转换。本实验通过演示实验、互动实验和机理探究等方式全方位展示纳米铜超疏水涂层的制备、应用及其背后的结构和化学原理，使参与者亲身体验化学实验的趣味性与科学性，感受化学在生活中无处不在的魅力，可激发、启迪参与者对于化学的兴趣，了解“结构决定性能”“性能指导应用”等思想。

1 实验部分

1.1 实验原理

表面浸润性是根据液体在固(表面)-液(液滴)-空气界面展开得到的液滴的接触角大小不同进行定义(如图1a和b所示): 接触角 $< 90^\circ$ ，能被水润湿的表面称为亲水性表面；接触角 $> 90^\circ$ ，不能被水润湿的表面称为疏水性表面；其中接触角 $> 150^\circ$ 的表面称为超疏水性表面。润湿性是一种重要的表面性质，它在很大程度上取决于表面的物理结构和化学成分。自然界中常见的“出淤泥而不染”的荷叶、可在沙漠中集水的纳米布沙漠甲虫，正是由于其具有超浸润特性的表面^[3,4]。基于这类自然结构，科学工作者开发了一系列具有特殊浸润特性的智能界面，例如超疏水玻璃、超浸润油水分离膜等^[5-9]。通过调控界面成分，还可以构建其他亲疏水性的表面，例如油下超疏水、水下超疏油表面等^[10-12]。

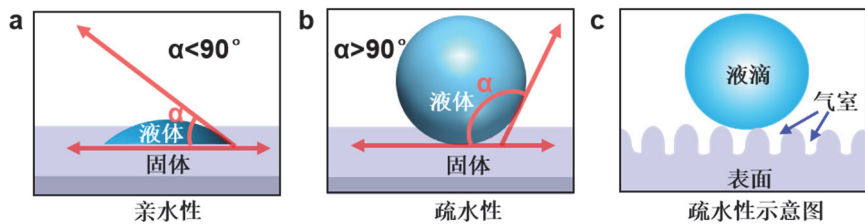


图1 亲/疏水表面接触角示意图与疏水性示意图

(a) 亲水性表面；(b) 疏水性表面；(c) 微纳结构表面的凸起和水滴附着在表面形成气室产生疏水性示意图

在电镜下观察，发现这类表面大多具有密集的纳米级凸起形成的微纳结构，暴露在空气中时会在这些结构中形成小气室^[13] (如图1c所示)。当表面滴加水时，水在表面张力的作用下倾向于形成球形，而水滴的直径(毫米级)远大于这些小气室的直径(微米甚至纳米级)，因此水滴并不能进入气室，于是无法润湿表面，表面显示疏水性^[14]。

1.2 实验试剂

实验所用的试剂详见表1。

表1 实验所需化学试剂

试剂名称	规格	生产厂家
醋酸铜，一水	AR	国药集团化学试剂有限公司
30%过氧化氢	AR	国药集团化学试剂有限公司
水合肼	AR	国药集团化学试剂有限公司
乙醇	AR	国药集团化学试剂有限公司
1,2-二氯乙烷	AR	国药集团化学试剂有限公司
油酸	AR	国药集团化学试剂有限公司

1.3 实验仪器

实验所用的试剂及材料详见表2。

表2 实验所需仪器

仪器名称	型号	生产厂家
分析天平	ESJ200-4A	沈阳龙腾电子有限公司
真空干燥箱	DZF-6030A	上海一恒科学仪器有限公司
扫描电子显微镜	SU8010	日本日立公司
接触角测量仪	JC2000D1	上海中晨数字技术设备有限公司

1.4 实验步骤

本实验的实验步骤如图2所示, 其中包含超疏水铜布的制备、水下超疏油/油下超疏水铜布的制备、铜布疏水性恢复、疏水铜布防污演示及油水分离展示等几个步骤, 具体实验内容如下文所述。

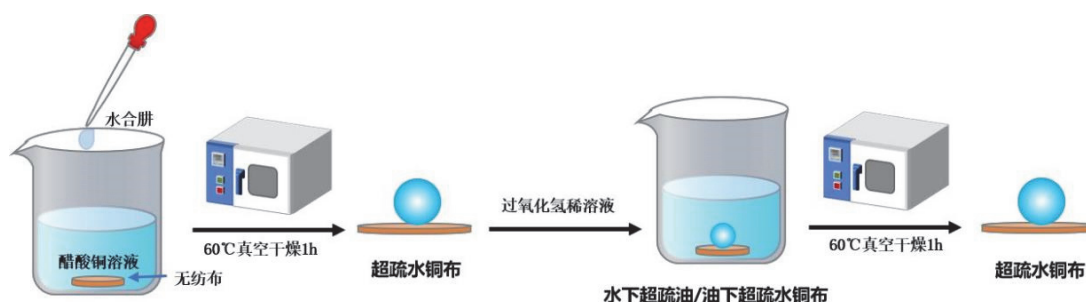


图2 实验步骤示意图

1.4.1 超疏水铜布制备

取剪裁后的织物(2 cm × 2 cm)用乙醇和水洗涤。将干净的织物浸在20 mL醋酸铜水溶液(约0.05 mol·L⁻¹)中, 逐滴加入水合肼(80%, 0.8 mL)。室温下静置3 h。取出织物, 用水和乙醇清洗, 60 °C下真空干燥1 h, 得到超疏水材料。

1.4.2 超亲水铜布的制备及水下超疏油和油下超疏水性能测试

将超疏水织物浸入0.4 mol·L⁻¹过氧化氢稀溶液中反应1 min。用乙醇洗涤氧化后的织物, 自然干燥。进行油下超疏水性织物演示时, 将超纯水用茜素红染色后滴加至浸入1,2-二氯乙烷溶剂中的织物表面; 进行水下超疏油性演示时, 直接滴加苏丹红染色的1,2-二氯乙烷至浸入水中的织物表面。

1.4.3 铜布疏水性恢复

将上述亲水性的织物在真空箱中60 °C真空干燥1 h, 得到恢复超疏水性能的铜布。

1.4.4 防污演示实验

使用亚甲基蓝溶液模拟“污水”进行防污演示实验。将制备的超疏水布浸入亚甲基蓝溶液约2 s, 随后取出放在干净的纸上, 观察纸张颜色变化; 另取未经处理的布浸入亚甲基蓝溶液约2 s, 同样取出放在干净的纸上, 观察对比未经处理的和经过处理的布料对纸张的污染情况。

1.4.5 “抽刀断水”展示实验

将疏水材料放置在桌面上, 用滴管滴加一滴水, 然后用两根铁丝分别连在水滴的左右两侧, 然后用小刀将水滴从中间划开, 并分别向两侧移动铁丝, 观察水滴的移动现象。

1.4.6 油水分离展示实验

将超疏水织物固定在油水分离器上, 分别取两个烧杯, 其中一个装有被亚甲基蓝染色的超纯水, 另一个装有1,2-二氯乙烷。将两个烧杯同时倒入油水分离器中, 观察各溶液的滤出情况。再将用过氧化氢处理过的布料固定在油水分离器中, 同时倒入染色的水和1,2-二氯乙烷, 观察溶液滤出现象。

2 结果与讨论

织物采用纳米铜涂层功能化前后的亲水性对比如图3所示。图3a是未经任何处理的布料样品,从照片来看,水滴在样品表面基本完全摊开,用接触角测量仪测得其在空气中与水的接触角很小(图3b),说明织物显亲水性。以水合肼为还原剂在该布料表面生长纳米铜涂层后,布料颜色变为红棕色,水滴滴至其表面不再铺开,展现球状(图3c),接触角测试测得接触角高达 130.8° ,表明铜涂层生长后得到了超疏水表面(图3d)。

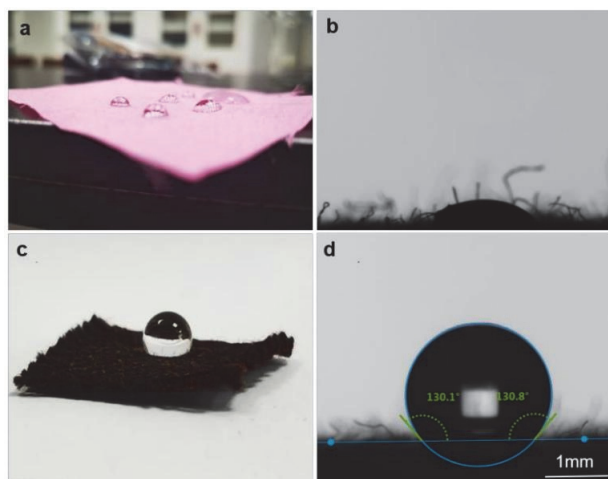


图3 织物纳米铜涂层生长前后亲水性对比

(a) 织物表面滴加水滴后光学照片; (b) 织物表面滴加水滴的接触角测试结果; (c) 生长纳米铜涂层后织物表面滴加水滴后光学照片; (d) 生长纳米铜涂层后织物表面滴加水滴的接触角测试结果

而将上述超疏水布料经过氧化氢处理后,材料变为亲水性。值得注意的是,此时的材料尽管表现了亲水性,但与原本未处理的布料却是不同的,该材料具备了“水下超疏油”和“水下超疏油”的性能,如图4a和图4b所示。对于用水浸没的布料,材料显超疏油性(图中苏丹红染色的1,2-二氯乙烷液滴呈球形);而对于1,2-二氯乙烷浸没的布料,材料显示超疏水性。将该材料在真空箱中 60°C 真空干燥1 h,可使带涂层的布料恢复到良好的疏水性(图4c),测得接触角达到 129.6° (图4d)。

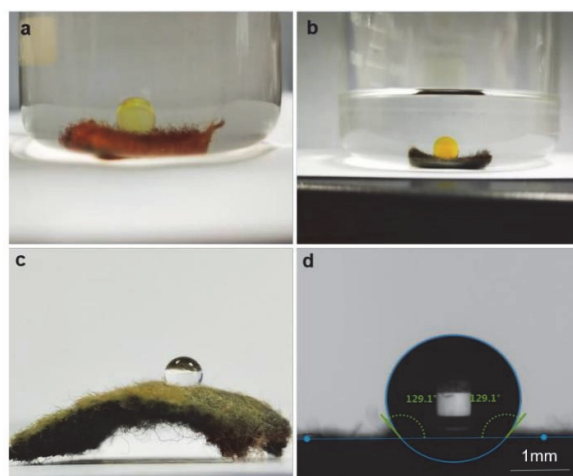


图4 (a) 氧化处理后铜布水下超疏油性展示(图中溶剂为水,液滴为苏丹红染色的1,2-二氯乙烷); (b) 油下超疏水性展示(图中溶剂为1,2-二氯乙烷,液滴为茜素红染色的水); (c) 疏水性恢复处理后滴加水滴的光学照片; (d) 疏水性恢复处理后接触角测试结果

采用扫描电镜(SEM)对材料的微观形貌进行了表征(图5),由图中可见,生长纳米铜涂层后织物,表面具有较大的粗糙度(图5a),纤维上分布着很多粗糙的纳米颗粒,从高倍率放大倍数来看(图5b),颗粒呈现出多边形球状结构,直径大约在200–800 nm之间。表面呈现出层状粗糙且伴有孔状的微米级结构,正是具有这种特殊的结构,使空气残留在凹槽中,形成“气室”,减小了水滴与表面的接触面积,使接触角大大增加。该材料使用过氧化氢处理后,从SEM结果来看(图5c),该材料的主要形貌特征并没有发生明显变化。从处理前后涂层的能谱结果来看(图5d),处理前涂层只能检测到铜元素的信号,说明涂层为纳米铜涂层;而过氧化氢氧化处理后,涂层除了能检测到铜元素以外(97.7%),还有少量氧元素的信号(2.3%),说明氧化处理后铜涂层表面发生了少量的氧化。

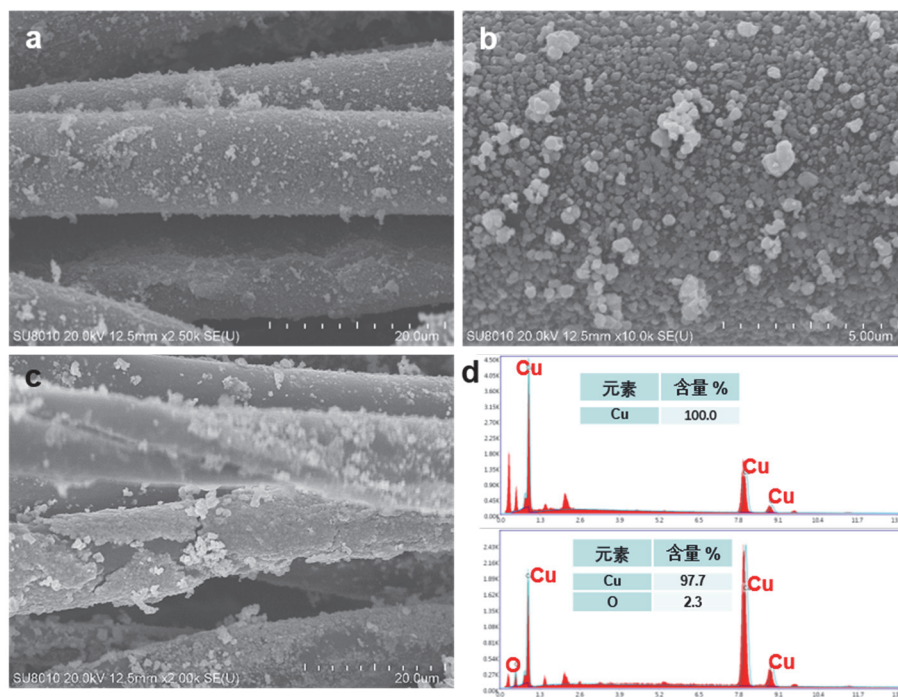


图5 纳米铜涂层的SEM形貌表征图

(a)、(b) 超疏水铜布表面形貌; (c) 氧化处理后超疏水铜布的表面形貌; (d) 氧化处理前后铜涂层的能谱图

3 科普展示方案及其原理

超浸润现象是自然界中常见的现象,而人工合成的超浸润材料也逐步进入了大众生活,但产生上述现象的化学原理却少被大众了解。本实验的设计理念是通过较为简单的实验重现自然界中神奇的超疏水现象,结合演示、互动实验等方法揭示超疏水现象背后的表面结构基础和化学原理,进一步结合典型应用小实验,启迪受众思考该原理在生活中的潜在应用,从而提高参与者对化学的兴趣。

本实验可以在小学、中学、社区甚至是广场中开展。所需的试剂可通过提前配制至所需浓度并通过分装等方式带入现场,织物烘干操作可通过现场采用电风吹干或者提前制备半成品并携带至现场的方式完成。本实验操作简单,互动方案较为丰富,适用于所有感兴趣的人群。具体的互动方案如下:

- ① 展示荷叶、太空沙等日常生活中常见的超疏水材料;
- ② 让参与者亲手制作纳米铜涂层,通过泼水实验、防污演示实验、“抽刀断水”实验和油下疏水和水下疏油实验展示超疏水材料独特的表面特性,体现“化学之美”;
- ③ 通过事先准备的电镜照片、疏水原理示意图、原理解释视频等手段,向受众解释产生超疏水

现象的原理,使参与者理解“结构决定性能”等科学思想;

④ 通过油水分离实验,结合超疏水T恤等向参与者展示超疏水材料在生活中潜在的应用,进一步科普“性能指导应用”“科技改变生活”等思想,体现“化学之用”。

互动实验具体操作内容及原理如下文所述。

3.1 泼水实验

采用泼水演示实验展示超疏水铜布的疏水性能。用胶头滴管或直接倾倒带颜色的液体(如茜素红等水溶性染料)至制备好的超疏水布料表面,可以观察到水珠如同一个个晶莹剔透的珍珠一般滚落的场景(图6a),好似古诗词中描述的“大珠小珠落玉盘”。产生上述现象的原因是由于水溶性染料无法浸润超疏水铜布,随着重力作用下落,下落时由于表面张力收缩为球形。通过实验演示和微观结构(如SEM图片)展示,可向参与的普通受众科普上述微纳结构产生超疏水性的原理。

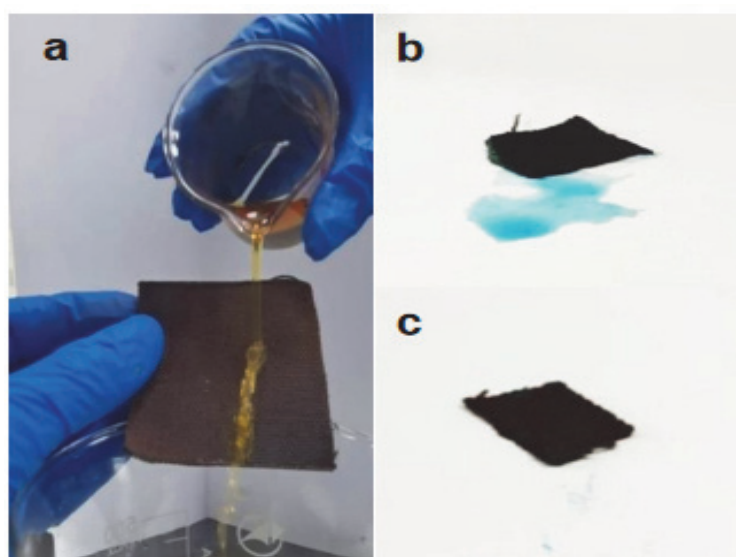


图6 泼水展示实验与防污演示实验

(a) 泼水展示实验; (b) 未处理的织物被染料污染后; (c) 生长纳米铜涂层后的织物能有效防止染料污染

3.2 防污演示实验

采用防污实验展示超疏水铜布的抗污性能。将水用亚甲基蓝染色后来模拟“污水”进行防污演示实验。先夹取未经处理的布浸入染色的水中约2 s,随后取出放在干净的纸上。再将制备的超疏水布浸入染色的水中约2 s,随后取出放在干净的纸上,观察对比未经处理的和经过处理的布料。图6b为未经处理的布料从污水中滤出,图6c是经过处理的超疏水材料。可以观察到未经处理的布料已经全部被污水浸湿,并且将干净的纸张也污染了。而经过处理的超疏水材料还保持着原先的干燥性质,并且几乎不会将干净的纸张污染。产生上述现象的原因与泼水演示实验类似,由于纳米铜织物的超疏水性,水溶性的“污水”无法润湿,产生抗污特性。上述特点可用于制备防水抗污服装,科普现场可通过与实际抗污服装进行对比,向普通受众展示该织物涂层的应用潜力。

3.3 “抽刀断水”实验

如图7所示,将疏水材料放置在桌面上,用滴管往上滴水,然后用两根铁丝分别连在水滴的左右两侧,然后用小刀将水滴从中间划开,可以观察到最初的小水滴已经分成了两个小水滴,并且新形成的两个小水滴可以随着铁丝的移动而移动。通过互动实验向参与者科普背后的原因:制备的疏水织物干燥后在表面形成一层空气膜,液滴无法润湿,在表面张力的作用下保持球形。当铁丝接触水滴时,水滴会随之移动,在小刀的作用下,液体分为两滴并随之分开,产生“抽刀断水”的效果。

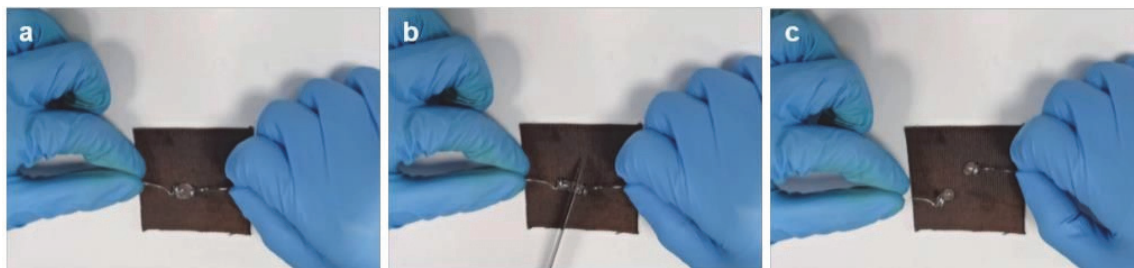


图7 “抽刀断水”实验

(a) 滴加至疏水铜布表面的水滴；(b) 使用小刀轻划水滴；(c) 被分开的小水滴

3.4 油下疏水和水下疏油实验

将超疏水铜布进行氧化处理，处理后将得到的亲水材料浸润在油层里，然后用滴管往上滴水，可以观察到在布料表面有很明显的疏水现象。将另一片亲水材料首先用水润湿，再在其表面滴油，可观察到布料表面很明显的疏油现象。结果如图4所示，为了增强对比效果，液滴还可分别用油溶性和水溶性染料染色。现场展示时除了展示上述现象之外，还可预先准备材料处理前后的微观形貌图片(SEM图片和能谱结果)和表面表征结果(如X射线衍射谱、X射线光电子能谱等)。说明处理后纳米铜表面发生部分氧化，产生两亲性的氧化铜，因此织物可被水和油润湿，并在表面形成液膜；但氧化过程中原有的微纳结构并没有明显变化，因此相应溶剂润湿后的织物可以抵抗其他溶剂的进一步浸润，产生水下超疏油和油下超疏水特性^[9]。

3.5 油水分离实验

本实验所制备的超疏水和超亲水材料其独特的性能使其在防污、油水分离等各个领域具有广阔的应用前景^[15,16]。实验以油水分离为例进行展示：将超疏水织物固定在油水分离器上，取两个烧杯，其中一个装有被亚甲基蓝染色的超纯水，另一个装有苏丹红染色的1,2-二氯乙烷。将两个烧杯同时倒入油水分离器中，观察现象。如图8a和8b所示，油相全部过滤到接收瓶中，而蓝色的水相无法通过超疏水材料。再将用过氧化氢处理过的布料用水润湿，并固定在油水分离器中，同时倒入染色的水和油酸。如图8c和8d所示，蓝色的水相全部通过超亲水材料，无色的油相不能通过超亲水材料。超疏水织物实现油水分离的机理如下：在重力的作用下，密度较大的1,2-二氯乙烷会渗透通过过滤膜而滴入锥形瓶中，而疏水材料无法被水润湿，因而可阻挡水的通过，达到油水分离；氧化后的亲水织物被水润湿时，表面形成水膜，可以选择性地允许水通过，但此时油相无法润湿，因而会阻挡油的通过，实现分离。

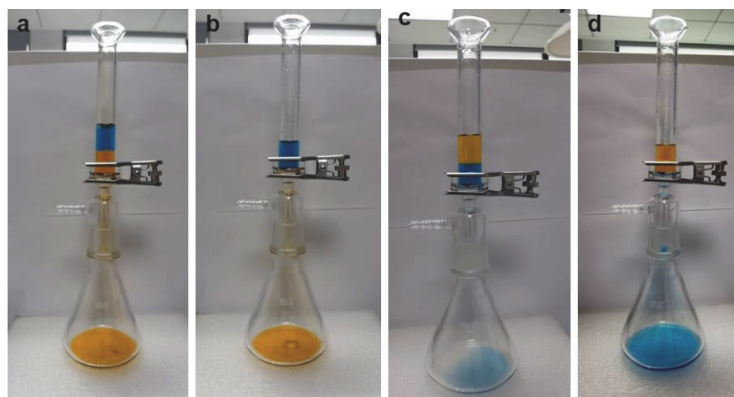


图8 油水分离实验

(a)、(b) 二氯乙烷和水采用超疏水铜布分离前后的照片；(c)、(d) 油酸和水采用氧化处理后的铜布分离前后的照片

电子版为彩图

4 结语

本实验以生活中常见的纳米纺织物引入,在尝试向参与者展示超浸润界面独特性能的前提下,科普其背后的物理化学原理。本实验通过简单的还原法制备铜超疏水涂层,并基于铜的氧化与还原,实现亲水、疏水性能的转换。通过微观表征分析其产生上述性能的原理,结合泼水实验、抗污实验、油下疏水和水下疏油演示实验等演示实验展示超浸润表面的独特性质,而油水分离小实验则进一步展示了这类材料在实际生活中的应用潜力。本实验步骤简单,观赏性强、展示手段多样、启迪性强,可充分展现“结构决定性能”“性能指导应用”等科学思想,有利于激发科普受众的科学兴趣,树立科技创新观,是一个具有良好推广前景的科普实验。

参 考 文 献

- [1] 董昱含, 朱荣秀. 大学化学, **2022**, 37 (9), 2207088.
- [2] 王艺璇, 杨晓涛, 颜成虎, 丛威. 高分子通报, **2018**, No. 8, 70.
- [3] 江雷. 化工进展, **2003**, No. 22, 1258.
- [4] 黄方志, 张丽娜, 李士阔, 吴涛, 汪琳. 大学化学, **2020**, 35 (11), 202.
- [5] Chen, H.; Zhang, P.; Zhang, L.; Liu, H.; Jiang, Y.; Zhang, D.; Han, Z.; Jiang, L. *Nature* **2016**, 532, 85.
- [6] Zhao, Y.; Yu, C.; Lan, H.; Cao, M.; Jiang, L. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27, 1701466.
- [7] Zhang, J.; Liu, H.; Jiang, L. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27, 1606544.
- [8] Liu, M.; Wang, S.; Jiang, L. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, 2, 17036.
- [9] 詹晓力, 金碧玉, 张庆华, 陈丰秋. 化学进展, **2018**, 30 (1), 87.
- [10] Hou, D.; Li, T.; Chen, X.; He, S.; Dai, J.; Mofid, S. A.; Hou, D.; Iddya, A.; Jassby, D.; Yang, R.; *et al. Sci. Adv.* **2019**, 5, eaaw3203.
- [11] Ma, J. C.; Porath, L. E.; Haque, M. F.; Sett, S.; Rabbi, K. F.; Nam, S.; Miljkovic, N.; Evans, C. E. *Nat. Commun.* **2021**, 12, 5210.
- [12] 孙贝贝, 王阳惠, 高申虹. 大学化学, **2022**, 37 (5), 2112004.
- [13] Kudo, A.; Bosi, F. *Commun. Mater.* **2020**, 1, 72.
- [14] Yang, W.; Li, J.; Zhou, P.; Zhu, L.; Tang, H. *Chem. Eng. J.* **2017**, 327, 849.
- [15] 杨洋洋, 丁忠伟, 刘丽英. 北京化工大学学报: 自然科学版, **2013**, 40 (B12), 21.
- [16] 徐兰芳, 王锋, 于英豪, 涂伟萍. 材料导报, **2020**, 34 (17), 17105.