

超疏水网状结构对水中气泡的转移作用

王景明^{1,2}, 郑咏梅³, 江 雷¹

(1. 中国科学院化学研究所分子科学中心, 2. 中国科学院研究生院, 北京 100190;
3. 北京航空航天大学, 化学与环境学院, 北京 100191)

摘要 通过一步浸泡法制得了超疏水网状结构. 采用环境扫描电镜 (ESEM)、X 光电子能谱 (XPS) 和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分别对超疏水网状结构的微观形貌和化学组成进行了表征, 结果表明, 超疏水的网状结构是由连续排列的类菊花状结构堆积而成的, 组成花瓣的微簇是具有层状结构的 $\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}]_2$. 借助高速照相机研究了超疏水网状结构表面与水中气泡的相互作用行为规律, 发现该超疏水网状结构对水中气泡产生转移作用, 而亲水的网状结构则不具备该特性.

关键词 气泡; 超疏水; 网状结构; 排气

中图分类号 O647 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2008)12-2484-05

气/液分离在化学和生物等诸多领域都有很重要的应用^[1,2]. 对于常规的设备, 气泡与流体通道相比很小, 因而不会阻碍液体的流动. 然而, 在微流体器件中, 当气泡的特征长度和微流道相近时, 由于表面张力的作用, 液体的流动将会被气泡阻止. 此外, 黏附在微流体器件表面的气泡不仅会影响器件的性能, 而且对于封闭的器件气泡甚至破坏整个器件的结构^[3]. 科学家利用疏水表面对气泡具有的特殊黏附作用^[4~7], 提出了一种将气泡在其产生处移除的分布式排气法, 即通过控制流道表面不同位置的化学组成进而控制其表面张力, 实现在表面指定位置捕获气泡, 并在捕获位置引入气孔将气体排出体系^[8]. 虽然该方法可以使体系具有较高的气泡捕获能力且不借助附加能量在孔道处排除, 但其表面控制工艺复杂, 且排气孔道的引入易引起微流体器件内部流体的泄漏, 限制了该装置的使用条件, 如流体温度、流体压力等. 近年来, 与水滴接触角大于 150° 和滚动角小于 10° 的超疏水表面由于其极重要的基础研究和实际应用价值引起了人们的广泛关注^[9,10]. 其中, 超疏水网状结构在分离过程中表现出巨大的应用潜力^[11~14], 随着网状结构尺寸不断减小 (微米甚至纳米级), 其流体的防泄漏能力会显著提高^[15]. 本文通过一步浸泡法^[16]得到超疏水的网状结构, 通过研究水中气泡在该结构表面的行为规律, 发现与亲水网状结构相比, 超疏水的网状结构对水中气泡具有特殊的转移作用, 为微流体器件中开放式排气装置的设计提供了新的思路.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

铜网, 河北省冀达五金网业有限公司, 30 目; 盐酸, 北京化工厂; 无水乙醇, 北京化工厂, 优级纯; 去离子水, Milli-Q 超纯水, Millipore 0.22 μm ; 正十四酸, 美国 Sigma 公司; 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bker EQUZNOX 55; X 射线光电子能谱 (XPS), ESCALab 220i-XL, 英国 VG Scientific 公司; 环境扫描电镜 (ESEM S-3000N), 日本 Hitachi 公司; OCA20 光学视频接触角仪, 德国 Dataphysics 公司; 高速 CCD 照相机 (HCC1000F), 德国 VDSVosskühler GmbH, 每秒记录数为 1892 帧.

1.2 实验过程

1.2.1 超疏水铜网的制备 将铜网分别在 4 mol/L 盐酸、无水乙醇和丙酮中先后浸泡 10 min 并超声处理 5 min, 用去离子水冲净, 氮气干燥. 将洗净的铜网浸入 0.01 mol/L 正十四酸的乙醇溶液中, 并于

收稿日期: 2008-09-24.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20125102, 90306011) 资助.

联系人简介: 江 雷, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事功能界面材料研究. E-mail: jianglei@iccas.ac.cn

室温下浸泡 3 ~ 5 d, 然后用无水乙醇和去离子水多次淋洗, 自然干燥后备用.

1.2.2 气泡在铜网上行为的研究方法 气泡的行为测试装置如图 1 所示. 将铜网固定在自制的架子上, 水平放置在方形的石英池内, 铜网始终置于水面以下 3 mm 处. 气泡经安置在接触角仪上的弯针 (外径 0.52 mm, 内径 0.26 mm, 长度 57 mm, 宽度 15 mm, 针头向上伸长高度 7 mm) 以 $10 \mu\text{L/s}$ 注射速率注入到水中. 气泡接触铜网表面后的变形过程由安装在接触角仪上的高速 CCD 照相机记录. 其记录时间可通过记录频率和照片帧数计算得到.

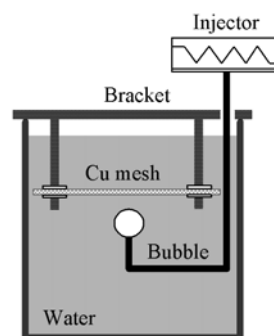


Fig. 1 Schematic illustration of experimental setup for bubble behavior on Cu meshes

2 结果与讨论

2.1 铜网的微观形貌

图 2 为正十四酸溶液浸泡前后铜网的 ESEM 照片. 由图 2(A)可知, 铜网在进行超疏水处理前, 具有光滑的表面, 组成铜网的铜丝其平均直径为 $115 \mu\text{m}$, 铜丝相互交织形成的方形孔洞约为 $735 \mu\text{m}$. 当铜网在正十四酸溶液中浸泡 5 d 后, 铜丝变得十分粗糙, 且平均直径明显增大至 $300 \mu\text{m}$ (网孔尺寸降至 $640 \mu\text{m}$), 如图 2(B)所示. 由进一步放大的 ESEM 照片 [图 2(B)的插图]可知, 粗糙的铜网表面是由连续排列的类菊花状结构堆积而成; 该类菊花的花瓣是由 $60 \sim 130 \text{ nm}$ 厚、 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 宽、几十微米长的纳米级片状结构组成. 表明经十四酸处理后, 在铜丝表面上形成了高比表面积的等级结构. 文献 [17,18]报道, 类似的微米/纳米复合结构若结合低表面能材料将可以强化其表面的超疏水性能.

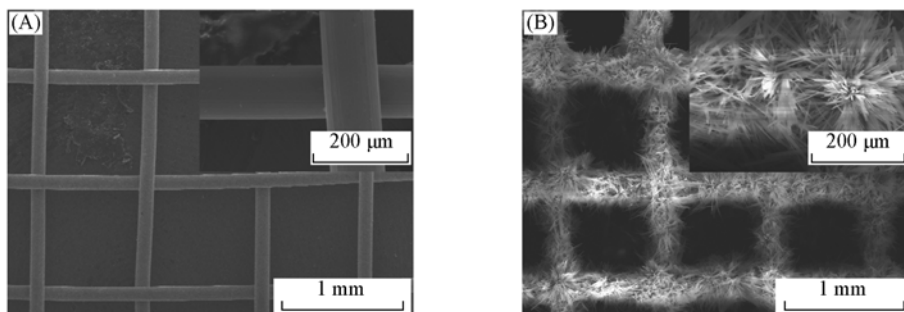


Fig. 2 ESEM images of copper meshes

(A) Smooth copper mesh surface; (B) rough copper mesh surface after immersion in *n*-tetradecanoic acid solution for 5 d.

Inset are the high-magnification images of (A) and (B), respectively.

2.2 超疏水铜网的表面化学组成分析

采用 XPS 对超疏水网状结构的化学组成进行进一步分析. 图 3 给出了超疏水网状结构的 XPS 谱

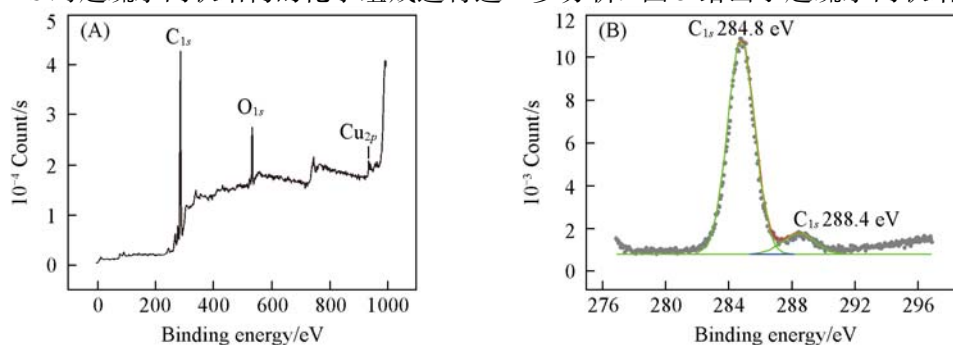


Fig. 3 XPS analysis on superhydrophobic copper mesh surface C, O and Cu components (A) representative decomposition of the C_{1s} peak (real line) and its peak separation result (dotted line) (B)

图. 由图3(A)可知, 超疏水网状结构表面主要含有C, O和Cu三种元素. 在C的XPS谱上, 284.8 eV处有一个强的吸收峰并带有小的肩峰; 通过 C_{1s} 分峰处理, 发现有两种类型的C的键合信号, 分别为284.8和288.4 eV, 如图3(B)所示. 前者归属于长链烷烃链上的C, 后者归属于—COO. 此外, 从XPS谱上还可以看出Cu为+2价, 经计算得到Cu离子与配位的—COO中C的原子比约为1/2.

为了获悉超疏水铜网表面物质的化学组成, 并推断物质的化学结构, 采用FTIR进行了表征, 结果见图4. 由图4可知, 在正十四酸溶液中浸泡得到的超疏水网状结构表面, 在 1583 cm^{-1} 处出现了由配位的—COO引起的新的吸收峰, 而原本属于 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ 在 1702 cm^{-1} 处的自由的—COO的吸收峰消失. 同时, 对应于甲基(约 2954 cm^{-1})和亚甲基(约 2848 和 2915 cm^{-1})的吸收峰没有明显的变化. 再结合XPS分析, 可以推断出薄膜微簇的化学组成是 $\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}]_2$. 这证实了超疏水铜网表面包含了丰富的疏水基团物质, 因而可以极大地降低铜网表面的自由能. 这种化学组成的表面与其类菊花状结构有机结合, 将导致超疏水的表面特性产生特殊的浸润性.

2.3 铜网的浸润性

图5分别给出了正十四酸溶液浸泡前后铜网表面水滴的行为. 由图5(A)可知, 浸泡前, 水滴不能停留在铜网的表面, 而是逐渐地渗入铜网直至达到稳定状态, 说明该铜网具有亲水性; 而经过浸泡后,

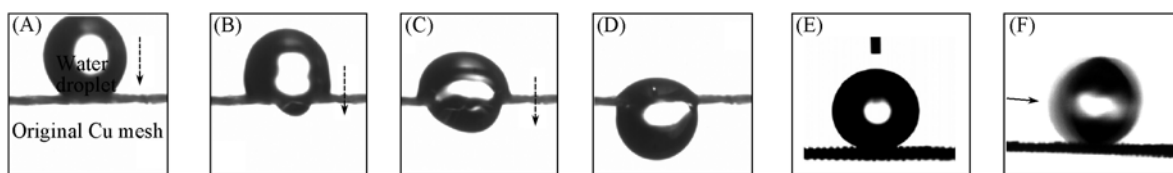


Fig. 5 Different wetting properties of original and superhydrophobic copper meshes

(A)—(D) permeating behavior of a water droplet on original copper mesh surface at different time; (E) and (F) a water droplet on superhydrophobic copper mesh surface, which will roll down when tilting angle is less than 5° .

如图5(B)所示, 水滴可以在铜网上呈球形, 其接触角为 $156^\circ \pm 2.5^\circ$. 当铜网倾斜很小的角度(小于 5°)时, 水滴将瞬间滚离铜网表面, 表现出很好的超疏水性质. 为进一步检验该超疏水网状结构的稳定性, 将其长时间浸泡在水中, 在浸泡140 d后其仍然具备良好的超疏水性. 如图6所示, 超疏水网状结构的表面接触角可保持在 $154^\circ \sim 156^\circ$ 之间, 此外, 其表面对水滴的滚动角仍小于 5° .

2.4 铜网表面的气泡行为及机理分析

将上述两种(粗糙和光滑)铜网分别置于水中, 则可以观察到其表面对水中气泡的不同作用. 图6为气泡在超疏水铜网表面上随时间记录的动态行为. 由图7(A)可见, 当上升的气泡接触到超疏水铜网表面(记为 $t=0$)时, 气泡的形状会立刻($t=1.09\text{ ms}$)发生变化, 并逐渐变得扁平($t=8.21\text{ ms}$), 然后铺展形成气膜, 并贴附在铜网的下表面($t=164.1\text{ ms}$). 而当注入大量气体时, 气泡在超疏水铜网表面上却显示了新的行为特征[如图7(B)所示]. 以此铺展气泡状况为起点记为零时刻(即 $t=0$), 当气体连续不断的接触超疏水铜网的表面时, 气膜将逐渐变厚($t=7.74\text{ s}$); 当气膜达到一定厚度时, 气体会穿过铜网的孔道从铜网下方移向铜网的上方($t=12.62\text{ s}$), 铜网下方气膜变薄而铜网的上方鼓起($t=12.82\text{ s}$); 随后继续注入气体, 超疏水铜网上方的气膜膨胀为半球状($t=15.36\text{ s}$); 当气膜膨胀的厚度足以用来克服铜网表面的束缚时($t=15.87\text{ s}$), 气泡将严重形变($t=15.91\text{ s}$), 最终完全脱离($t=$

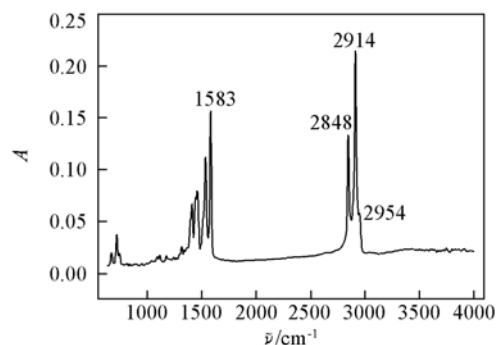


Fig. 4 FTIR spectrum of superhydrophobic copper mesh surface

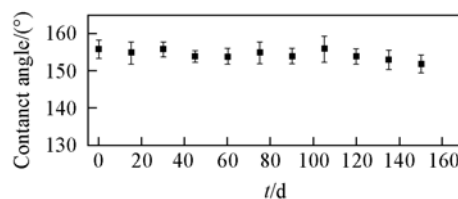


Fig. 6 Water contact angle at different immersion time

15.92 s). 这一现象证实了超疏水铜网可以有效地实现气泡的转移,使附着在铜网下方区域的气泡得以排除. 如换用亲水铜网重复上述实验,则发现气泡仅驻留在铜网的下表面,而不会铺展形成气膜;随着大量气体的注入,可以观察到气泡长大但却不能穿出铜网(如图8所示, t 从 0 ~ 12.45 s). 可见,普通铜网不具备使气泡转移的特性.

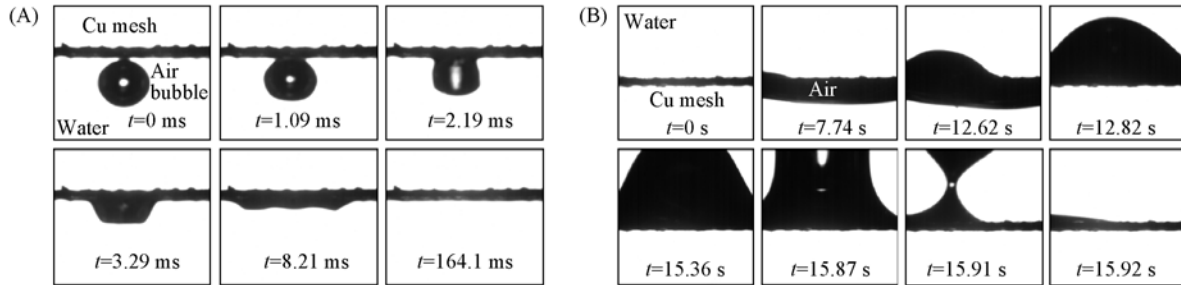


Fig. 7 Bubble behavior on superhydrophobic copper mesh surface

(A) Spreading behavior of a single air bubble; (B) bubble transferring behavior from one side to the other when air was injected with the constant speed of 10 $\mu\text{L/s}$.

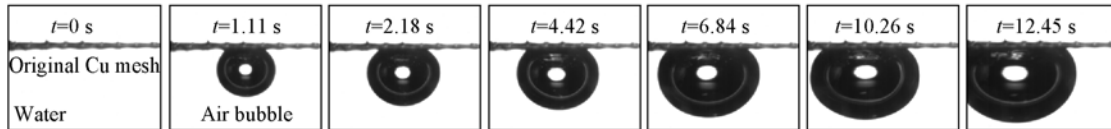


Fig. 8 Bubble shapes on original copper mesh surface at different time

Air bubble can only stay beneath the mesh surface when air was injected with the constant speed of 10 $\mu\text{L/s}$.

这种气泡在超疏水网状结构表面的独特转移行为,主要取决于其网格表面的低表面能物质和粗糙的网状结构所导致的特殊的浸润性. Stöckelhuber 等^[4,5]通过原子力显微镜研究了水中的疏水表面的形貌,发现当疏水表面被浸入到水中时,在该表面容易捕获纳米尺度的气泡. 纳米尺度的气泡由于其内部能够形成巨大的负压,容易与宏观气泡聚并,因而宏观气泡会黏附在该表面^[4~7]. 对于由连续排列的类菊花状结构堆积而成的粗糙铜网表面,粗糙结构的引入不仅可以增强网格表面的疏水性,而且可以提高网格表面对纳米气泡的捕获能力同时可以为气体的传输提供有利的通道,最终导致黏附其上的气泡在其表面铺展并形成连续的气膜[图7(A), $t = 164.1$ ms时]. 然而不同的是,亲水的光滑铜网表面浸入水中时容易被水浸润,这使得其表面很难捕获纳米尺度的气泡,对黏附在该表面上宏观气泡不能铺展成气膜. 对此,可以从多相流动体系表面能最小化理论予以解释,气泡铺展体系的总能量可以通过表面自由能进行估算,即 $E = \sum A\gamma = A_{lv}\gamma_{lv} + A_{sv}\gamma_{sv} + A_{sl}\gamma_{sl}$. 其中 A_{lv} , A_{sv} , A_{sl} 分别为液-气、固-气、固-液界面的表面积; γ_{lv} , γ_{sv} , γ_{sl} 分别为液-气、固-气、固-液界面的表面自由能. 气泡的黏附过程可以看作是固-气界面取代固-液界面的过程,此时界面取代面积相同,均为 ΔA . 因此体系自由能变化为 $\Delta E = \Delta A(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})$. 根据表征表面自由能和固体接触角 θ 关系的杨氏方程 $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv}\cos\theta$ 可知,对于亲液的固体表面 $\theta < 90^\circ$, ΔE 为正,即固-气界面的形成增加了体系的表面自由能;相反,对于疏液的固体表面 $\theta > 90^\circ$, ΔE 为负,即固-气界面的形成降低了体系的表面自由能. 由此可见,气体易于黏附甚至铺展在超疏水的界面上. 然而,对于气泡转移,当单个气泡在超疏水铜网表面铺展时,可以近似认为该气膜的曲率近似为零,则附加压力为零,气膜处于相对平衡状态,因此其可以稳定地黏附在铜网下表面. 当气体连续不断接触超疏水网状结构的表面时,黏附在超疏水铜网下表面的气膜由于气体的聚并而不断增厚,同时气膜的下表面曲率将增大,而气膜的上表面(贴近铜网的面)的曲率近似为零,整个气膜的表面张力处于非平衡状态. 当不平衡的力足以克服单个网格的黏附阻力时,气泡开始从该网格内的空隙中钻出,使整个气膜趋于移向网状结构的上表面[图7(B), $t = 12.62$ s时]. 若继续注入空气,气膜上表面曲率继续增大,附加压力也随之增大. 当这种不平衡的力足以克服整个网状结构的黏附阻力时,气泡就会脱离超疏水网状结构表面[图7(B), $t = 15.92$ s时],使其实现完全转移.

参 考 文 献

- [1] Atchariyawut S. , Jiratananon R. , Wang R. . Separ. Purif. Tech. [J] , 2008 , **63**(1) : 15—22
- [2] Kang S. W. , Lee D. H. , Park J. H. , *et al.* . J. Memb. Sci. [J] , 2008 , **322**(2) : 281—285
- [3] Chiao M. , Lam K. B. , Lin L. . Proc. IEEE Int. Conf. Micro Electro Mechanical Systems[C] , Kyoto, 2003 : 383—386
- [4] Stöckelhuber K. W. , Schulze H. J. , Wenger A. . Chem. Eng. Technol. [J] , 2001 , **24**(6) : 624—628
- [5] Stöckelhuber K. W. , Radoev B. , Wenger A. , *et al.* . Langmuir[J] , 2004 , **20**(1) : 164—168
- [6] Fan X. , Zhang Z. , Li G. , *et al.* . Chem. Eng. Sci. [J] , 2004 , **59**(13) : 2639—2645
- [7] Kralchevsky P. A. . Langmuir[J] , 1996 , **12**(24) : 5951—5955
- [8] Guenther A. , Jhunjhunwala M. , Schmidt M. A. , *et al.* . Int. Conf. Micro Total Analysis Systems(μ TAS)[C] , Squaw Valley, CA, 2003 : 465—468
- [9] LI Huan-Jun(李欢军) , WANG Xian-Bao(王贤宝) , SONG Yan-Lin(宋延林) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 2001 , **22**(5) : 759—761
- [10] ZHANG Ya-Nan(张亚南) , 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
- [11] Meng D. D. , Kim C. . J. Proc. ASME Int. Mechanical Engineering Congress and Exposition, CD: IMECE[C] , Anaheim, CA, 2004 : 62182—62184
- [12] Feng L. , Zhang Z. Y. , Mai Z. L. , *et al.* . Angew. Chem. Int. Ed. [J] , 2004 , **43**(15) : 2012—2014
- [13] Wang S. , Song Y. , Jiang L. . Nanotechnology[J] , 2007 , **18**(1) : 015103—015108
- [14] Song W. L. , Xia F. , Bai. Y. B. , *et al.* . Langmuir[J] , 2007 , **23**(1) : 327—331
- [15] Meng D. D. , Kim J. , Kim C. J. . J. Micromech. Microeng. [J] , 2006 , **16**(2) : 419—424
- [16] Wang S. , Feng L. , Jiang L. . Adv. Mater. [J] , 2006 , **18**(6) : 767—770
- [17] Feng L. , Li S. , Li Y. , *et al.* . Adv. Mater. [J] , 2002 , **14**(24) : 1857—1860
- [18] Jiang L. , Zhao Y. , Zhai J. . Angew. Chem. Int. Ed. [J] , 2004 , **43**(33) : 4338—4341

Bubble Transfer Effect of Superhydrophobic Mesh Structure in Water

WANG Jing-Ming^{1,2} , ZHENG Yong-Mei³ , JIANG Lei^{1*}

(1. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences(BNLMS) , Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences ,

2. Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China ;

3. School of Chemistry and Environment, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract Gas/liquid separation is a fundamental process in many chemical or biological processes, especially for microfluidic systems, in which microchannel can impede or even stop liquid flowing. Recently, many researches are focused on bubble removal from where they form in order to avoid the above adverse effects occurring. However, the introduction of venting holes will cause the leakage of inner liquid. Superhydrophobic mesh structures can hold water droplets steadily, and its capability of leakage prevention is excellent for mesh with small size. Herein, microscaled and nanoscaled hierarchical structured copper mesh was fabricated by one-step solution-immersion process and it exhibited perfect superhydrophobicity. The component and morphology of the as-prepared sample were characterized by XPS, FTIR and ESEM. FTIR and XPS spectra demonstrate that the aggregates have a chemical composition of $\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}]_2$. The ESEM images clearly show that clusters of continuous flowerlike architectures are formed on the copper mesh substrate. Then, bubble behavior on such special structures was investigated by high-speed camera. It is found that bubbles in water can easily vent out through the superhydrophobic copper mesh, while the case does not happen to hydrophilic copper mesh. These findings will provide a method in designing novel superhydrophobic materials in the near future, which may be developed into an effective degassing plate with bubble capture and distributed venting for microfluidic devices.

Keywords Bubble; Superhydrophobic; Mesh structure; Venting

(Ed. : V, I)