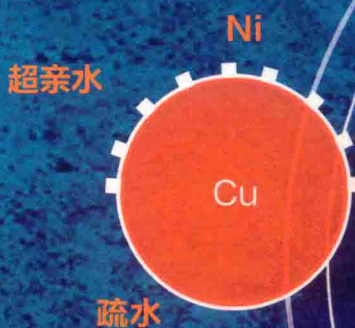


Fluorine-Induced Superhydrophilicity
Principles and Applications

氟致超亲水 原理及应用

吕树申 罗智勇 陈粤 著



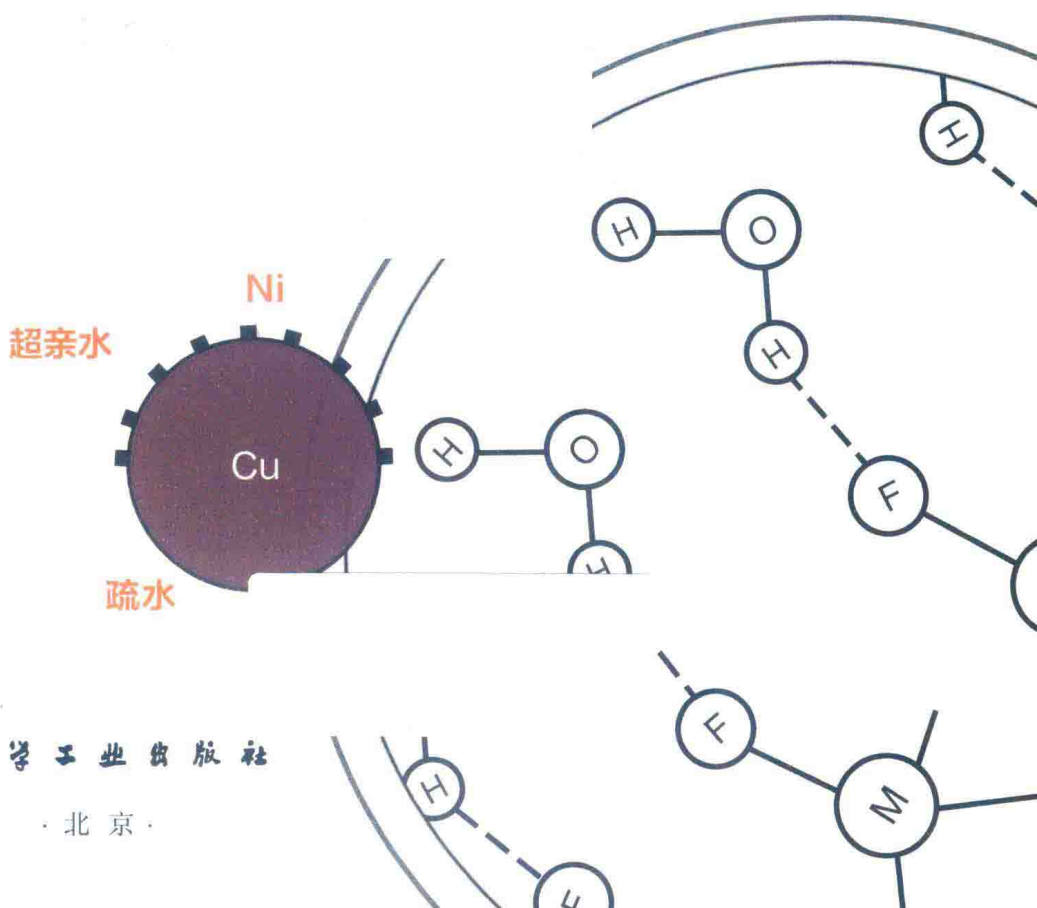
化学工业出版社

氟致超亲水

原理及应用

Fluorine-Induced Superhydrophilicity
Principles and Applications

吕树申 罗智勇 陈粤 著



化学工业出版社

· 北京 ·

油水分离过程是一个极其复杂的质量和动量传递的物理化学过程。研发特殊浸润性材料并应用于油水分离这一广受关注的全球性难题,是继膜分离技术之后,一个具有抗油污污染、防阻塞、易回收再利用等优势的前沿科技,对含油污水的处理具有重要意义。

《氟致超亲水原理及应用》是一本专门介绍氟致超亲水原理及其在油水分离中应用的专著。书中介绍了固体表面浸润性基本理论;系统介绍了TiO₂纳米管及Ti纳米针阵列界面的制备机理及其表面的浸润性;着重描述了一种全新的适用于金属及类金属表面超亲水处理的方法;氟致超亲水法的起源、发现、机理及其稳定性;拓展了氟致超亲水泡沫钛、泡沫铜、核壳Ni修饰铜网以及不对称效应在油水分离中的影响;为高性能超亲水油水分离材料的设计提供了参考。

《氟致超亲水原理及应用》可供在石油、化工、环境、食品、冶金、动力、交通、航空、核能等领域从事油水分离、固体表面浸润性研究和管理人员参考,也可作为高等学校有关专业的选修课参考书。

图书在版编目(CIP)数据

氟致超亲水原理及应用 / 吕树申, 罗智勇, 陈粤著.
—北京: 化学工业出版社, 2019.3
ISBN 978-7-122-33944-7

I. ①氟… II. ①吕… ②罗… ③陈… III. ①含氟废水—油水分离—研究 IV. ①TE624.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第032291号

责任编辑: 徐雅妮 杜进祥 文字编辑: 陈 雨
责任校对: 张雨彤 装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社
(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装: 中煤(北京)印务有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张 12³/₄ 字数 226 千字
2019年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询: 010-64518888
售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 89.00元
版权所有 违者必究

随着工业污水排放量的增加以及海洋漏油事件的发生，含油污水的处理成为一个亟待解决的全球性难题，广受科研工作者的关注。处理含油污水的方法可分为气浮法、电解法、膜分离法等，其中膜分离法是含油污水处理的一个最直接、最有效的途径。然而传统的膜材料在处理过程中耗能较大，膜本身存在易受污染、易堵塞的问题。

特殊浸润性材料即超疏水材料和超亲水材料在油水分离中有其独特的优势和作用。但是，利用超疏水特性的多孔材料在重力作用下进行油水分离，由于水密度通常比油大而将材料与待分离的油层隔开，这对油水分离不利；同时由于超疏水材料通常具有亲油的特性，从而使材料易受油污污染、易堵塞。而在重力作用下利用具有超亲水性的膜材料进行油水分离，不仅能抗油污污染，同时具有防阻塞、易回收再利用等优点，体现了科技发展的新方向。

作者最初开展阳极氧化制备 TiO_2 纳米管阵列表面的研究工作，试图通过在纳米管尺度一定的情况下，研究亲疏水特性对微纳尺度表面池沸腾传热的影响规律。研究发现 Ti 在阳极氧化过程中，由于 F^- 和 O^{2-} 迁移速率的差异，形成的 TiO_2 纳米管的底部会有一层含有氟氧化物甚至氟化物的富氟层，这是通过电压脉冲法制备通孔 TiO_2 的关键因素，由此我们提出一种新颖、廉价而又通用的，基于化学键极性的氟致超亲水机理和工艺：将氟原子与金属或类金属原子直接相连，并利用（类）金属氟键的强极性来形成亲水界面，同时通过氧化物、氮化物等稳定的网络结构来稳定表面氟键以解决氟化物的水溶性问题，并由此研发出在材料表面形成 $-\text{X}-\text{M}-\text{Y}$ ($\text{X}=\text{O}$ 、 S 、 N 等， $\text{M}=\text{金属或半金属}$ ， $\text{Y}=\text{F}$ 、 Cl 等) 的氟致超亲水界面的通用方法。书中分别将氟致超亲水原理应用于不同材料

上，选择 Ti、Zn、Fe、Co、Ni 以及玻璃片 (SiO_2) 等六种材料进行了实验和计算的证明。

作者从 2006 年开始进行 TiO_2 纳米管阵列的研究，发现氟致超亲水原理是一个惊喜，发展到油水分离工业是无心插柳柳成荫。期间陈粤（《 TiO_2 纳米管阵列界面制备与功能应用》，2011 年中山大学博士论文）和罗智勇（《基于化学键极性的氟致超亲水原理及其油水分离应用》，2017 年中山大学博士论文）在攻读博士学位期间做了大量的工作，本书是在上述研究的基础上撰写而成。书中第 1 章介绍了固体表面浸润性基本理论、特殊浸润性材料在油水分离中的应用以及现有超亲水处理方法；第 2 章系统介绍了 TiO_2 纳米管及 Ti 纳米针阵列界面的制备机理及其表面的浸润性；第 3 章着重描述了一种全新的适用于金属及类金属表面超亲水处理的方法：氟致超亲水法的起源、发现、机理及其稳定性；第 4 章通过氟致超亲水法处理泡沫 Ti，拓展了氟致超亲水泡沫钛在乳液分离中的应用；第 5 章在氟致超亲水法中将 F 原子用 Cl 原子代替，拓展了氟致超亲水泡沫铜在油水分离中的应用；第 6 章进一步介绍了一种超亲水核-壳 Ni 修饰铜网用于油水分离；第 7 章阐述了不对称效应对材料油水分离性能的影响。所有这些内容希望能为高性能超亲水油水分离材料的设计提供参考。

本书在撰写过程中得到同事和同行的大力支持和鼓励，陈粤博士和罗智勇博士对全书的结构、内容和图文修改提出宝贵建议并做了大量工作，李敏珊博士为全书的编排付出很多精力。

由于作者水平有限，书中一定有许多不足，我们期待来自各个方面的建议与批评指正。

吕树申

2019 年 1 月于康乐园

Fluorine-Induced Superhydrophilicity Principles and Applications

氟致超亲水原理及应用

1.1 固体表面浸润性基本理论	2
1.1.1 表面浸润性	2
1.1.2 表面拓扑结构对浸润性的影响	4
1.2 特殊浸润性材料在油水分离中的应用	9
1.2.1 超疏水材料在油水分离中的应用	9
1.2.2 超亲水材料在油水分离中的应用	13
1.3 现有超亲水处理方法	19
1.3.1 外部刺激法	19
1.3.2 激光/等离子体激发法	21
1.3.3 表面修饰法	21
参考文献	24

2.1 TiO₂ 纳米管阵列界面的制备	30
2.1.1 TiO ₂ 结构	30
2.1.2 TiO ₂ 纳米管形成机理与制备	30
2.1.3 致密型 TiO ₂ 纳米管阵列界面制备	37
2.1.4 稀疏型 TiO ₂ 纳米管阵列界面制备	52
2.1.5 TiO ₂ 纳米沟槽岛阵列界面	57
2.1.6 氧化物/金属界面离子迁移机制	61
2.2 TiO₂ 纳米管阵列界面的浸润性	62
2.2.1 TiO ₂ 纳米管阵列界面疏水特性	65
2.2.2 TiO ₂ 纳米沟槽岛阵列界面疏水特性	70
2.2.3 稀疏型 TO ₂ 纳米管阵列界面：滚动超疏水界面	71
2.2.4 稀疏纳米管的 UV 控制：由滚动超疏水转化至超亲水	73
2.2.5 TiO ₂ 纳米管阵列界面疏水化机理分析	74
2.3 钛纳米针阵列界面特性	79

第1章

固体表面浸润性

1

第2章

TiO₂纳米管及Ti纳米针阵列界面及其浸润性

29

第3章

氟致超亲水原理及其稳定性

97

第4章

氟致超亲水泡沫钛在乳液分离中的应用

119

第5章

氟致超亲水泡沫铜在油水分离中的应用

137

2.3.1 钛纳米针阵列界面制备	79
2.3.2 钛纳米针阵列界面疏水性能	87
2.3.3 钛纳米针阵列界面吸光性能	88
参考文献	92
3.1 界面制备与理论分析	98
3.1.1 TiO ₂ 纳米管岛状阵列的制备	98
3.1.2 材料的氟氧化处理	99
3.1.3 相互作用力的计算	99
3.2 氟致超亲水起源	99
3.3 氟致超亲水性的发现	100
3.4 氟致超亲水原理 (FIS) 的提出	103
3.5 相互作用力的计算	104
3.6 FIS 在不同材料中的实际应用	107
3.7 FIS 的稳定性	110
3.7.1 贮存稳定性	110
3.7.2 受热稳定性	112
3.8 氟致超亲水原理的拓展	114
参考文献	114
4.1 表征方法	120
4.1.1 油水分离性能表征	121
4.1.2 防腐蚀性能表征	121
4.2 氟致超亲水泡沫钛的制备	121
4.3 形貌与成分分析	122
4.4 表面粗糙度分析	125
4.5 液滴试验	126
4.6 油水分离性能与防腐蚀性能	129
4.7 表面氟的作用	133
参考文献	135
5.1 制备及表征方法	138
5.1.1 超亲水泡沫铜制备	138
5.1.2 液滴试验	139
5.1.3 油水分离性能表征	139
5.2 超亲水泡沫铜	139

5.3	形貌、结构及成分分析	140
5.4	形成机理分析	144
5.5	浸润性分析	146
5.6	油水分离应用	149
5.6.1	油水分离性能	149
5.6.2	重复使用性能	149
5.6.3	抗腐蚀性能	151
	参考文献	155
6.1	制备及表征方法	163
6.1.1	超亲水铜网的制备	163
6.1.2	液滴试验	163
6.1.3	油水分离性能表征	163
6.2	超亲水铜网	164
6.3	形貌、成分以及结构分析	165
6.4	形成机理分析	168
6.5	液滴浸润试验	169
6.6	油水分离应用	170
6.6.1	沉积时间的影响	170
6.6.2	沉积电压的影响	172
6.6.3	抗腐蚀性能	174
6.6.4	重复使用性能	175
	参考文献	177
7.1	制备及表征方法	182
7.1.1	对称铜网及不对称铜网的制备	182
7.1.2	液滴试验	184
7.1.3	油水分离性能表征	184
7.2	形貌与成分分析	184
7.3	表面浸润性分析	186
7.4	油水分离实验	188
7.4.1	背面浸润性对油水分离的影响	191
7.4.2	不对称膜取向对油水分离的影响	194
	参考文献	195

第6章

超亲水核-壳Ni修饰铜网 用于油水分离

161

第7章

不对称效应对材料 油水分离性能的影响

181

第1章

固体表面浸润性

- 1.1 固体表面浸润性基本理论
- 1.2 特殊浸润性材料在油水分离中的应用
- 1.3 现有超亲水处理方法

在油水分离应用中，特殊浸润性材料即超疏水材料和超亲水材料在油水分离中有广泛的应用。其中超亲水材料不仅解决了传统膜材料和超疏水材料中存在的膜污染、膜堵塞等问题，而且还具有节能、环保等优势，体现了科技发展的新方向。目前，超亲水油水分离材料的获得主要通过以下几种途径：①光、电、热等外界刺激下的亲水转化，这在 TiO_2 等光响应材料中研究居多，但这种亲水材料在无外界刺激下会逐渐丧失亲水性能；②激光/等离子体激发，这一途径在电子或光学器件中应用较多，但对仪器设备的要求较高；③利用材料的本征亲水特性，这种途径主要依托于材料表面的极性基团（如—OH等），但这类材料可能会在贮存过程中丧失表面的极性基团，从而使亲水性能退化；④利用多糖或其他极性化学试剂进行表面修饰，这种方法涉及反应步骤较为烦琐，同时试剂本身又较为昂贵。这几种途径的局限性，也凸显了现有超亲水油水分离材料所存在的缺陷，所以开发一种简单易操作、稳定、通用的超亲水固体润湿表面处理方法，并研究其在油水分离中的应用，具有非常重要的科学与工程意义。

1.1

固体表面浸润性基本理论

1.1.1 表面浸润性

固体表面浸润性又称润湿性 (wettability)，是固体表面的重要性质之一。浸润现象及其影响广泛存在于自然界、人类生活与生产之中^[1~3]。例如自然界中荷叶的表面为超疏水界面，使荷叶“出淤泥而不染”；涂覆了 TiO_2 薄膜的汽车后视镜可呈现超亲水性，使其在雨天起到防雾的功能。

(1) 接触角与浸润程度

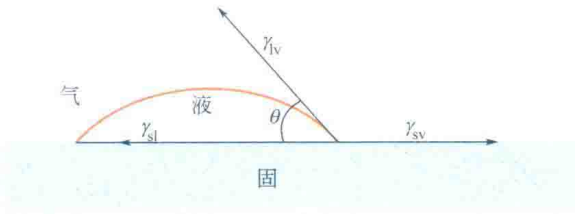
目前，一般采用液体在固体表面所成的液滴的接触角大小来描述固体表面的浸润程度。接触角的定义为：在固-液-气三相交点处作气-液界面的切线，该切线与固液交界线之间的夹角即为接触角，如图 1-1 中所示的 θ 角。

根据接触角 θ 的大小，可对固体表面浸润程度进行以下定义： $\theta=0^\circ$ 时，表示完全浸润，液体在固体表面铺展； $0^\circ<\theta<90^\circ$ 时，液体可浸润固体，且 θ 越小，浸润性越好； $90^\circ<\theta<180^\circ$ 时，液体不浸润固体； $\theta=180^\circ$ 时，液体完全不浸润固体。

(2) Young 氏公式

当液滴静止于固体表面时，固、气、液各界面的表面张力之间形成平衡关系。1805 年，Thomas Young 针对该平衡给出接触角与表面张力之间的关系描述：

图 1-1 接触角的定义



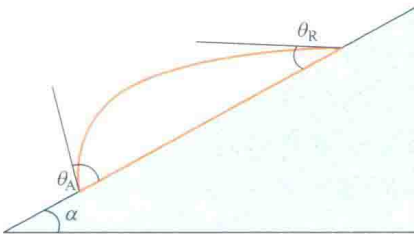
$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (1-1)$$

式中, γ_{sv} 、 γ_{sl} 及 γ_{lv} 分别表示固-气、固-液以及液-气界面的表面张力。

式(1-1) 被称为 Young 氏公式, 其描述的接触角 θ 也被称为 Young 氏接触角或本征接触角。但该公式仅适用于组成均匀、各向同性、光滑平整的理想表面。

(3) 接触角滞后现象 (滚动角) 与超疏水

Young 氏接触角属于静态接触角, 即测试表面处于水平状态时的接触角。静态接触角 (简称接触角), 常作为判断固体表面浸润性的重要依据, 却无法描述液滴在表面上的动态特性。当表面处于倾斜状态时, 一般采用滚动角来描述液滴状态。如图 1-2 所示, 液滴处于倾斜表面上拥有前进角 (θ_A) 与后退角 (θ_R), 受重力影响, 往往 $\theta_A > \theta_R$; 而 θ_A 与 θ_R 之差 $\Delta\theta$ 叫作滚动角。滚动角的大小描述了一个表面的接触角滞后现象。所谓超疏水表面, 一般指接触角大于 150° 的表面。而真正意义上的超疏水表面应该既具有较大接触角 (大于 150°), 又具有较小滚动角 (5° 以内)。

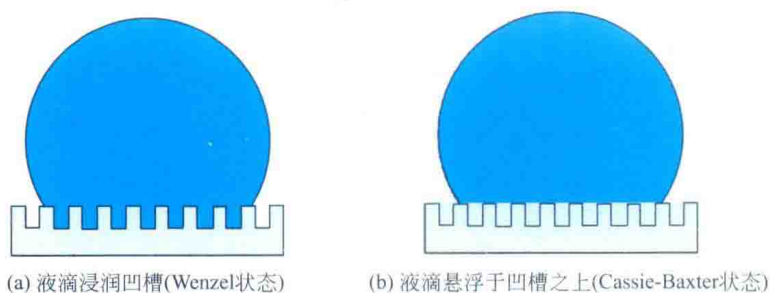
图 1-2 液滴在倾斜面上的前进角 θ_A 与后退角 θ_R 

1.1.2 表面拓扑结构对浸润性的影响

固体表面浸润性主要受两个因素影响：表面化学组成与表面拓扑结构。固体的表面自由能越大，该表面越容易被一些液体所浸润；当液体的表面张力等于或小于固体的比表面能时，该液体才能在该固体表面上铺展。不同表面化学组成的平表面具有不同的自由能，因而呈现不同的浸润程度。然而，对于平表面而言，单纯地改变固体的表面化学组成，对其表面浸润性的调节幅度较为有限。例如目前自然界存在或者人工合成的最低表面能材料，其平表面与水的最大接触角为 119° ，对应的比表面能为 $6.7\text{mJ}/\text{m}^2$ 。固体表面拓扑结构对于固体表面浸润性具有重要的影响。通过表面微纳米结构化，可制造出接触角超过 150° 的超疏水表面。

一般情况下，对于结构化表面，液体与固体表面的微观接触状态有 Wenzel 状态和 Cassie-Baxter 状态两种。Wenzel 状态如图 1-3(a) 所示，液体浸润结构化表面的凹槽内。Cassie-Baxter 状态如图 1-3(b) 所示，液体悬浮于凹槽之上，仅与凸起结构的顶端固体表面接触，凹槽内由其他介质填充，一般情况下该介质为气体。

图 1-3 液滴在粗糙表面上的微观接触状态



(1) Wenzel 公式

在具有一定拓扑结构的表面上，比如在粗糙度因子为 r 的粗糙表面，当液体处于 Wenzel 接触状态并达到热力学平衡时，液滴的接触角 θ^* 与理想表面的 Young 氏接触角 θ 有一定差别，此时的接触角 θ^* 可称为表观接触角，它与 Young 氏接触角 θ 之间的关系可由 Wenzel 公式描述：

$$\cos\theta^* = r\cos\theta \quad (1-2)$$

式中，粗糙度因子 r 的定义为：实际的固体面积与表观固体面积之比，故 $r \geq 1$ ；而对于粗糙表面，实际面积大于表观面积，即 $r > 1$ 。由 Wenzel 公式 (1-2) 可知：

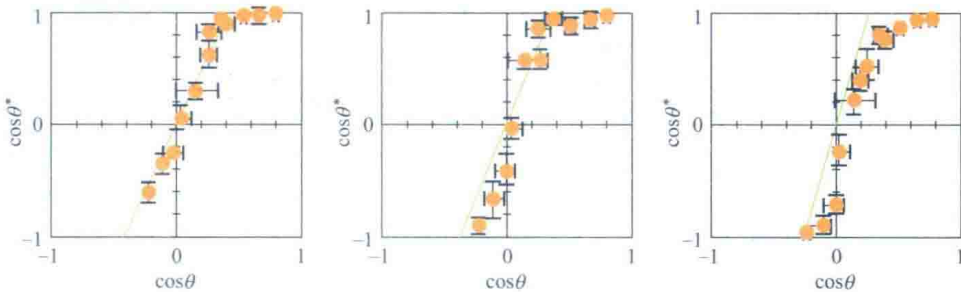
对于疏水材料， $\theta^* > \theta > 90^\circ$ ，疏水材料粗糙化后疏水性增强；

对于亲水材料， $\theta^* < \theta < 90^\circ$ ，亲水材料粗糙化后亲水性增强。

Wenzel 公式具有一定的适用范围。Onda 等^[4] 通过熔融固化制备出具有分形结构的 AKD (alkylketene dimer, 一种蜡) 粗糙表面，并系统测定粗糙度对接触角 θ^* 的影响，结果如图 1-4 所示。由图可知，Wenzel 方程描述的线性关系适用于粗糙度不高、处于弱亲或弱疏区域的表面 ($\cos\theta^*$ 在 0 附近)；表面粗糙度升高后，超亲或超疏区域 ($\cos\theta^*$ 在 1 或 -1 附近) 偏离 Wenzel 线性关系的程度升高。

图 1-4 不同粗糙度的 AKD 表面所测 θ^* 与 θ 之间关系图^[4]

(粗糙度由左图至右图依次增加)



处于 Wenzel 状态下的液滴具有较大的接触角滞后现象，即拥有较大的滚动角，可理解为该液滴较难滚动。而在有些情况下，粗糙度增大，液滴的滚动角减小，这是因为液滴在粗糙度增大后表面微观接触状态逐渐转变为 Cassie-Baxter 接触状态，此时液滴仅与结构凸起的顶端固面接触，而凹槽由空气占据；由于空气属于超疏水介质，该“复合”固液接触状态使液滴与固体直接接触的面积比减小，易于滚动。

(2) Cassie-Baxter 公式

当固体表面与液滴形成所谓的复合接触状态时，固液微观接触状态为

Cassie-Baxter 状态。该状态下可用 Cassie-Baxter 公式进行描述^[5]：

$$\cos\theta^* = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \quad (1-3)$$

式中， θ^* 为表观接触角； θ_1 为介质 1 的 Young 氏接触角； θ_2 为介质 2 的 Young 氏接触角； f_1 和 f_2 分别为单位面积上介质 1 和介质 2 所占的表观固体面积分数，且 $f_1 + f_2 = 1$ 。

一般情况下，这两种介质分别为固体材料与空气；假设固体材料所占面积分数为 f_s ，则空气所占面积分数为 $1 - f_s$ ；由于空气属于超疏水介质，其 Young 氏接触角为 180° ，而固体的 Young 氏接触角为 θ ，则 Cassie-Baxter 公式可写为：

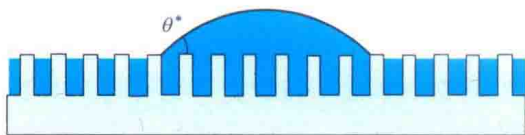
$$\cos\theta^* = f_s (\cos\theta + 1) - 1 \quad (1-4)$$

由式(1-4)可见：减小固体的表观面积分数 f_s ，可增大该固体表面的表观接触角 θ^* ；固体表面材料的疏水性增大，即 Young 氏接触角 θ 增大，可增大该固体表面的表观接触角 θ^* 。

对于表面材料为超亲水材料的结构表面，同样可采用 Cassie-Baxter 公式进行解释。当材料具有超亲水性，表面微结构可产生毛细作用使液体渗入凹槽内；此结构表面也可视为复合表面：由固体凸起与凹槽内液滴复合而成，如图 1-5 所示。此时，假设凸起固体的 Young 氏接触角为 θ ；而液滴与液滴之间完全浸润，即液滴相的 Young 氏接触角为 0° ； f_s 为复合表面中固体所占表观面积分数，则该情况下的 Cassie-Baxter 公式可写为^[6]：

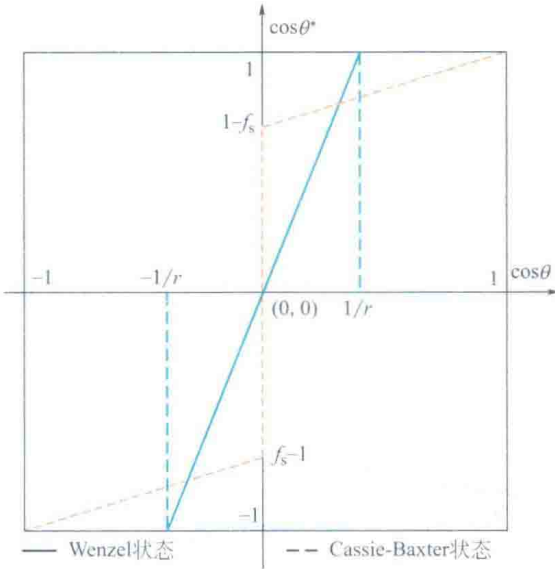
$$\cos\theta^* = 1 - f_s (1 - \cos\theta) \quad (1-5)$$

图 1-5 超亲水结构表面复合界面示意图^[6]



如图 1-6 所示，Wenzel 公式由实线表示，Cassie-Baxter 公式由虚线表示，并与图 1-4 比较可知，在热力学稳定平衡状态下，Wenzel 方程描述的线性关系适用于处于弱亲或弱疏（ $\cos\theta^*$ 在 0 附近）、粗糙度不高的表面；在超亲或超疏区域（ $\cos\theta^*$ 在 1 或 -1 附近），Cassie-Baxter 公式计算表观接触角 θ^* 较为合适。

图 1-6 Wenzel 公式、Cassie-Baxter 公式表观接触角 θ^* 与 Young 氏接触角 θ 关系曲线



如图 1-7 所示，在热力学稳定平衡状态下，当表面材料为亲水材料时，即 $\theta < 90^\circ$ ，液滴在固体表面的微观接触状态为 Wenzel 状态；当材料的疏水性升至一定程度时液滴在固体表面的微观接触状态为 Cassie-Baxter 状态。

值得注意的是，在弱疏水材料区 [如图 1-8 虚线对应的 $(\cos\theta_c, 0)$ 区域，图中 f_s 为固体所占表观面积分数]，即使理论上液滴处于 Wenzel 状态时体系能量较稳定，液滴有时也会处于 Cassie-Baxter 接触状态。其中 $\cos\theta = \cos\theta_c$ 为热力学稳定状态下 Wenzel 状态和 Cassie-Baxter 状态的交接点，在 $(\cos\theta_c, 0)$ 区间内液滴处于 Cassie-Baxter 状态是热力学亚稳态，该状态与对应的 Wenzel 状态之间存在一定的势垒^[7]。在一定条件下，如做功，可使液滴从 Cassie-Baxter 状态降低到 Wenzel 状态。 $\cos\theta_c$ 可通过公式 (1-2) 和公式 (1-5) 计算而得到^[7,8]：

$$\cos\theta_c = \frac{f_s - 1}{r - f_s} \quad (1-6)$$

式中， f_s 为固体的表观面积分数； r 为固体表面粗糙度因子。

图 1-7 热力学稳定平衡状态下液滴与固体表面之间微观接触状态 [4]

θ_f 为表观接触角 θ^*

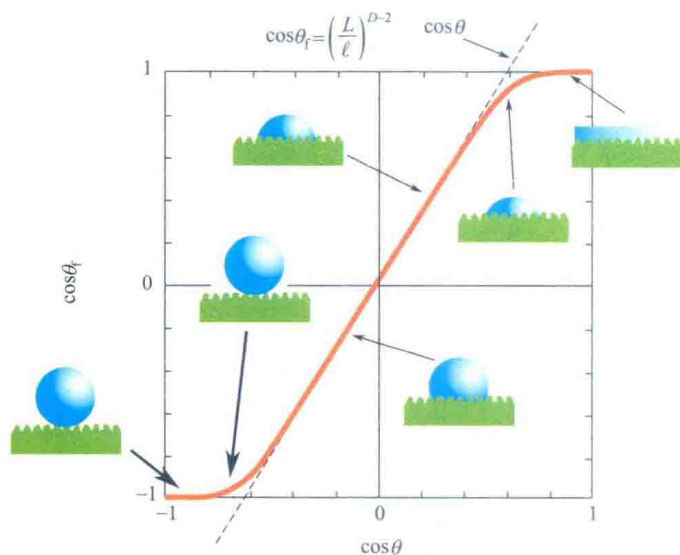
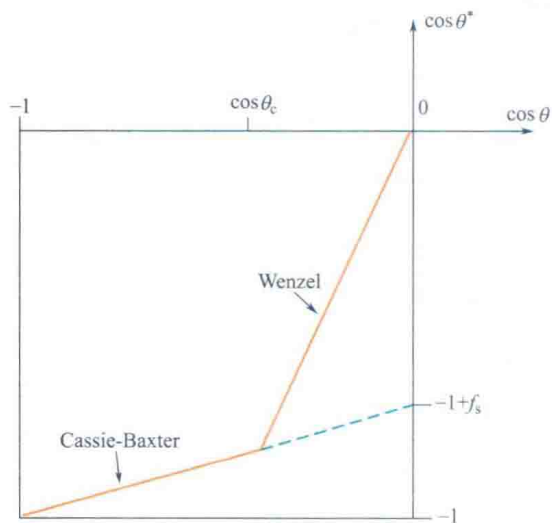


图 1-8 疏水区 Wenzel 状态和 Cassie-Baxter 状态分布图 [7]



随着工业污水排放量的增加以及海洋漏油事件的发生，含油污水的处理成为