

TỔNG HỢP BỀ MẶT SIÊU KỊ NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP NGÂM

Nguyễn Thị Thanh Hiền

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP HCM

TÓM TẮT

Nghiên cứu bề mặt siêu kị nước là một đề tài rất được quan tâm hiện nay. Trong các phương pháp tổng hợp thì phương pháp ngâm là phương pháp thân thiện môi trường, đơn giản mà hiệu quả đáng kể trong việc tạo bề mặt gồ ghề để gia tăng tính ghét nước. Khảo sát xử lý hợp kim nhôm và bột đồng ngâm trong axit stearic (STA) với hàm lượng 5mmol/L đã tạo bề mặt nhôm, đồng một góc tiếp xúc của nước là 154° , 156° . Cấu trúc vật liệu phân tầng micro-nano với hình thái là các cụm, hốc hay ống trụ tạo điều kiện cho không khí chiếm chỗ nên làm cho tính dính ướt kém đi.

Từ khóa: bề mặt, kị nước, ngâm

1. GIỚI THIỆU

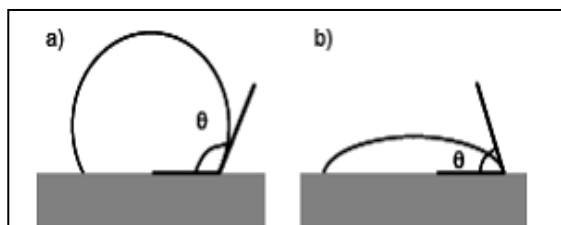
Những hiện tượng tự nhiên như bề mặt không thấm nước của lá sen, lá hoa hồng hay cánh bướm, chân nhện nước... là nguồn ý tưởng cho các nhà khoa học tìm tòi, giải thích hiện tượng và đưa các sáng kiến ứng dụng trong thực tế. Từ đây những ứng dụng đơn giản như sơn chống thấm, kính tòa nhà, giấy chống thấm cho đến các thiết bị như điện thoại, máy quay phim dưới nước... đã ra đời và đang được nghiên cứu sâu hơn nữa.

Hợp kim nhôm và bột đồng là những vật liệu được sử dụng rất rộng rãi trong cuộc sống vì những tính chất rất nổi bật của nó như độ bền cơ, dễ uốn, dẫn nhiệt, dẫn điện tốt. Hiện tại nhôm được quan tâm nghiên cứu ứng dụng rất nhiều trong ngành máy bay, tàu thủy, các vật dụng công nghệ cao làm việc điều kiện khắc nghiệt của môi trường. Còn bột đồng thường sử dụng như vật liệu cách nhiệt, cách âm, hấp phụ chất ô nhiễm. Cả hai vật liệu có nhược

điểm lớn khi sử dụng là có thể bị ăn mòn, bẩn bám dính. Do đó việc nghiên cứu quy trình công nghệ để sử dụng chúng như một bề mặt siêu kị nước sẽ khắc phục được nhược điểm trên vì bề mặt không thấm nước sẽ làm chậm sự phá vỡ của các lớp oxit kim loại và do đó ngăn chặn bề mặt kim loại bên dưới khỏi bị ăn mòn hơn nữa.

Một bề mặt được xem là kị nước hay ưa nước là dựa vào góc tiếp xúc giữa giọt nước với bề mặt rắn. Khi góc tiếp xúc nhỏ hơn 90° , ta có bề mặt thích nước, lớn hơn 90° là bề mặt ghét nước (hình 1.1). Khi góc tiếp xúc lớn hơn 150° , bề mặt trở nên "siêu ghét" nước (superhydrophobic). Góc tiếp xúc trễ cũng là một tiêu chí để phân loại bề mặt ưa nước hay kị nước. Nó là sự khác biệt giữa góc tiếp xúc tối đa và góc tiếp xúc tối thiểu của giọt nước trên bề mặt rắn. Nếu góc trễ càng nhỏ thì khả năng kị nước càng lớn điều này là do độ bám dính của bề mặt kém. Như vậy khi một bề mặt là siêu kị nước làm cho giọt nước co lại thành hình

cầu và lăn khi bề mặt bị nghiêng, sự bám dính gần như không có do diện tích tiếp xúc giữa giọt nước và bề mặt rất nhỏ. Cũng chính vì điều này làm cho giọt nước có thể cuốn các hạt bụi trên bề mặt nên nó còn có tính chất tự làm sạch. Thêm vào đó nó còn có thể chống ăn mòn, chống bám dính của rong tảo hay sự tồn tại vi khuẩn.



Hình 1.1. Giọt nước trên bề mặt. (a) Ghét nước (hydrophobic). (b) Thích nước (hydrophilic).

Góc tiếp xúc lớn hay nhỏ phụ thuộc chủ yếu vào 2 yếu tố là năng lượng bề mặt và hình thái bề mặt. Năng lượng bề mặt thấp thì tính kỵ nước càng gia tăng. Thành phần hóa học của vật liệu quyết định năng lượng tự do bề mặt nên nó là thông số ảnh hưởng đến tính thấm ướt. Tuy nhiên đây không phải yếu tố quyết định vì có một số vật liệu năng lượng bề mặt rất thấp nhưng góc tiếp xúc chưa đạt đến mức siêu kỵ nước như hợp chất – CF_3 chỉ đạt 120° . Do đó có thể nói yếu tố thứ hai là hình thái bề mặt là yếu tố quan trọng để hình thành bề mặt kỵ nước. Độ gồ ghề của bề mặt không chỉ làm tăng khả năng kỵ nước mà còn tăng bề mặt phân chia rắn – lỏng do sự bẫy không khí.

2. LÝ THUYẾT

Sự khảo sát hình dạng của giọt nước trên bề mặt có lịch sử hơn 200 năm. Năm 1805, Young đã đưa ra một công thức nổi tiếng nhưng đơn giản dựa vào sự cân bằng lực tại mặt tiếp giáp.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (1)$$

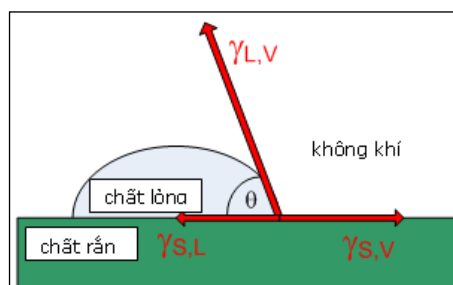
$$\rightarrow \cos \theta = \left(\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \right) \quad (2)$$

Ở đây, θ là góc tiếp xúc ở trạng thái cân bằng trên một mặt phẳng.

γ_{SV} : là năng lượng bề mặt của chất rắn

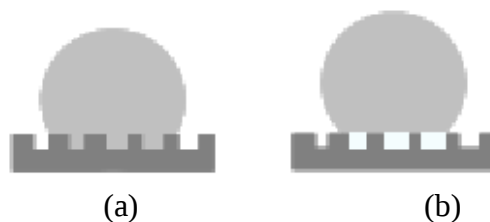
γ_{LV} : là năng lượng bề mặt của chất lỏng (còn gọi là sức căng bề mặt).

γ_{SL} : là năng lượng giữa mặt tiếp giáp giữa chất rắn và giọt chất lỏng.



Hình 2.1. Sự liên hệ giữa góc tiếp xúc θ và năng lượng bề mặt.

Như vậy dựa vào năng lượng bề mặt ta có thể tính được góc tiếp xúc để đưa ra kết luận được nó là vật liệu có tính ưa nước hay kỵ nước. Lý thuyết của Young là dựa trên việc lý tưởng hóa bề mặt tiếp xúc là trơn, phẳng nhưng trên thực tế thì các bề mặt tiếp xúc ít nhiều cũng có sự gồ ghề nên ảnh hưởng rất lớn đến tính ưa nước hay kỵ nước. Chính vì vậy lý thuyết của Wenzel (1936) và Cassie-Baxter (1944) đã được hình thành và giải thích hiện tượng này.



Hình 2.2. Mô tả hiện tượng bề mặt tiếp xúc gồ ghề (a) Dạng Wenzel; (b) dạng Cassie -Baxter

Wenzel bổ sung thêm trong công thức của Young với phương trình như sau:

$$\cos \theta = r \left(\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \right) = r \cos \theta_0 \quad (3)$$

Trong công thức này thì r được xem là tỉ lệ giữa diện tích thực tế bề mặt gồ ghề và

diện tích bề mặt phẳng. Nếu $\theta_0 > 90^\circ$ và $r > 1$ thì độ nhám của bề mặt làm cho bề mặt kỵ nước hơn và ngược lại.

Phương trình Wenzel chỉ có giá trị cho bề mặt rắn – lỏng đồng nhất, còn bề mặt không đồng nhất thì không thích hợp.

Lý thuyết của Cassie – Baxter (1944) đã bổ sung để giải thích cho bề mặt không đồng nhất. Với bề mặt này ngoài chất lỏng tiếp xúc chất rắn thì bên dưới chất lỏng còn có khí kẹt dưới đáy. Như vậy theo ông thì bọt không khí càng nhiều thì góc tiếp xúc càng lớn, tức là làm bề mặt càng ghét nước hơn.

Công thức Cassie – Baxter được dùng cho bề mặt có hai thành phần 1 và 2.

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (4)$$

Với f_1 và f_2 là tỷ suất diện tích của thành phần 1 và 2 nên $f_1 + f_2 = 1$

θ là góc tiếp xúc trên bề mặt

θ_1 là góc tiếp xúc khi bề mặt chỉ là thành phần 1 (rắn – lỏng)

θ_2 là góc tiếp xúc khi bề mặt chỉ có thành phần 2 (lỏng – khí)

Ví dụ hình 2.2. b phần 1 tương ứng tương quan bề mặt rắn - lỏng ($f_1 = f_{SL}$ và $\theta_1 = \theta_0$) và phần 2 là tương quan bề mặt lỏng - khí ($f_2 = 1 - f_{SL}$ và $\theta_2 = 180^\circ$)

Khi đó công thức Cassie trở thành:

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_0 - f_2 \quad (5)$$

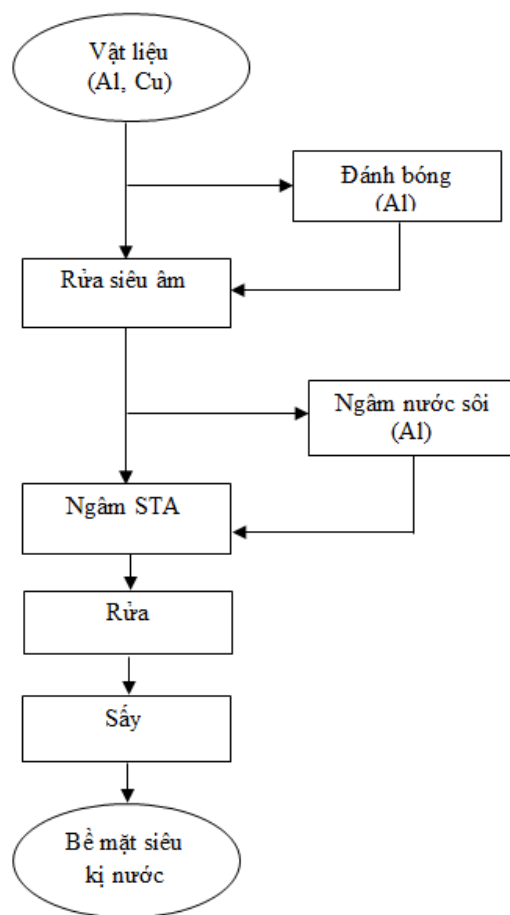
Với lý thuyết của Cassie – Baxter thì việc tính toán góc tiếp xúc sẽ thích hợp hơn cho các hiện tượng thực tế và cũng làm nổi bật sự gồ ghề của bề mặt làm tăng tính kỵ nước do sự hiện diện của không khí bên dưới giọt lỏng khi tiếp xúc vật rắn.

3. PHƯƠNG PHÁP

Có rất nhiều phương pháp để tổng hợp bề mặt siêu kỵ nước như: sol-gel, điện hóa, khắc, ngâm, layer by layer... Tuy nhiên,

phương pháp tổng hợp bề mặt siêu kỵ nước bằng phương pháp ngâm đang là lựa chọn thích hợp vì nó thân thiện môi trường, các bước tiến hành đơn giản mà vẫn đem lại hiệu quả cao.

3.1. Quy trình



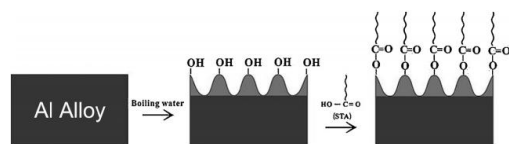
Quy trình với hợp kim nhôm [1]

Đầu tiên, tấm hợp kim nhôm được đánh bóng bằng giấy nhám, sau đó rửa sạch bằng methanol, acetone và nước cất trong sóng siêu âm khoảng 10 phút.

Tiếp đến, tấm nhôm được xử lý với nước sôi để tạo bề mặt gồ ghề, sau đó ngâm với stearic acid (STA) trong dung dịch n-hexane cùng với 2 mmol/l của N,N-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) ở nhiệt độ phòng. Cuối cùng nó được rửa bằng n-

hexane, nước đã khử ion và sấy khô trong không khí.

DCC được sử dụng ở đây như là một tác nhân mất nước hiệu quả và có thể tạo điều kiện thuận lợi cho sự hình thành của các liên kết hóa trị giữa các nhóm carboxyl và nhóm hydroxyl ở hình dưới đây.



Hình 3.1 Các bước để tạo bề mặt hợp kim nhôm siêu kỵ nước [1]

Quy trình với bột đồng [2]

Miếng bột đồng được rửa trình tự bằng acetone, ethanol, HCl 2 M và siêu âm trong nước khử ion. Tiếp theo nó được làm khô bằng cách thổi khí nitơ. Sau khi làm sạch xong nó được ngâm trong dung dịch ethanol và acid stearic 0,05M ở nhiệt độ phòng trong khoảng thời gian nhất định. Cuối cùng miếng đồng được rửa sạch bằng ethanol, nước khử ion và được sấy bằng không khí khô.

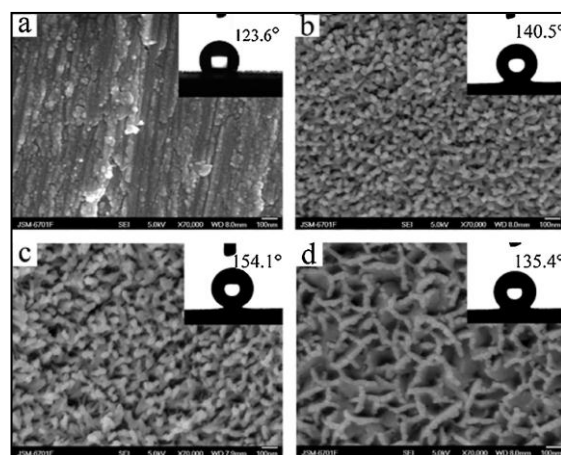
3.2. Kết quả thu được

Hợp kim nhôm

Tính dính ướt thể hiện qua thành phần hóa học và độ gồ ghề của bề mặt. Hợp kim nhôm được xử lý trong nước sôi ban đầu đã tạo được bề mặt xốp và nhám trước khi biến tính với STA. Thời gian xử lý bằng nước sôi đóng một vai trò khá quan trọng vì ảnh hưởng đến tạo độ gồ ghề cho bề mặt. Hình 3.2 thể hiện kết quả thời gian tốt nhất là 30 giây.

Thời gian xử lý STA cũng có ảnh hưởng lớn đến tính dính ướt của bề mặt hợp kim nhôm. Bề mặt của hợp kim nhôm với xử lý nước sôi nhưng không có STA thì mang tính ưa nước. Ngược lại, góc tiếp xúc nước ở bề mặt hợp kim nhôm nâng lên

71,1° với 5 mmol/L của STA trong 1 giờ. Khi kéo dài thời gian ngâm trong STA là 24 giờ, góc tiếp xúc đạt 154,1°. Sau đó, góc tiếp xúc nước không tăng nữa trong khi tiếp tục kéo dài thời gian xử lý STA.



Hình 3.2 SEM bề mặt hợp kim nhôm xử lý nước sôi ở thời gian khác nhau: (a) 0s, (b) 10s, (c) 30s, (d) 5 phút [1]

Quan sát hình thái bề mặt hợp kim nhôm trong các trường hợp khác nhau ta thấy:

Khi không xử lý nước sôi, bề mặt tương đối mịn (hình 3.2a). Khi thời gian xử lý trong đun sôi nước tăng đến 10s, cấu trúc bề mặt có khác biệt rõ rệt thể hiện trong hình 3.2b. Bề mặt hình thái giống như cột (hoặc răng núi) với kích thước khoảng 30-50 nm và rất nhiều hốc có đường kính khoảng 20-40 nm xuất hiện ở bề mặt. Lý do dẫn đến kết quả này là các phản ứng hóa học giữa Al và H₂O xảy ra ở giai đoạn ban đầu khi các hợp kim nhôm được xử lý bằng nước sôi. Kết quả là Al₂O₃.xH₂O và H₂ hình thành. Trong khi đó, H₂ tách ra có thể phá vỡ một phần cấu trúc Al₂O₃.xH₂O. Hơn nữa, một số Al₂O₃.xH₂O tạo ra có thể phản ứng với H₂O để tạo thành boehmite. Một phần boehmite hòa tan trong nước sôi thêm. Khi thời gian xử lý nước sôi tăng lên, Al₂O₃.xH₂O và boehmite tạo ra nhiều hơn.

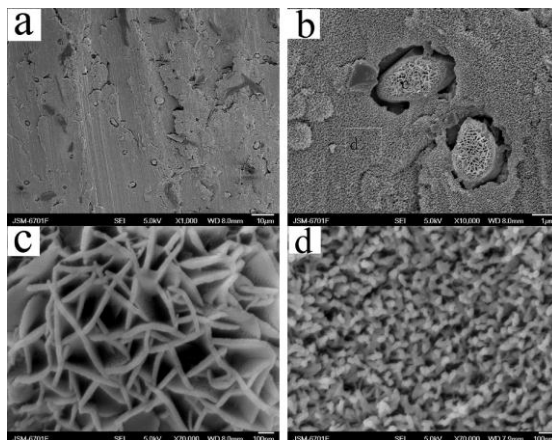
Do đó, kích thước của các trụ cột và hốc tăng dần. Kích thước trụ cột đạt 60-90 nm và kích thước rỗng tăng 60-100 nm nếu thời gian xử lý nước sôi đến 30 giây (hình 3.2c.). Tại thời điểm này, rất nhiều không khí có thể bị mắc kẹt trong khu vực tiếp xúc rắn và lỏng. Do tính không ưa nước của không khí, những giọt nước không thể xâm nhập vào các khe hở giữa không khí. Kết quả là một giao diện hợp chất với ba pha rắn, không khí và chất lỏng được tạo ra. Do đó, giọt nước trên bề mặt thường có hình bán cầu và làm giảm diện tích tiếp xúc giữa giọt nước và bề mặt rắn, hình thành bề mặt siêu kỵ nước.

Hơn nữa, sự hình thành của $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_3\text{Al}$ khi hợp kim nhôm tiếp xúc với STA cũng hình thành các cụm nano hình bông hoa trên bề mặt làm tăng thêm sự gồ ghề của bề mặt nên tính kỵ nước càng tăng.

Tuy nhiên, thời gian xử lý nước sôi tiếp tục tăng, các trụ cột và kích thước rỗng tiếp tục tăng. Các trụ cột và kích thước rỗng đạt được 80-200 nm khi thời gian xử lý nước sôi là 300s. Khi đó nhiều $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ và boehmite hòa tan và một phần kết cấu trụ cột sẽ kết nối với nhau và thông nhau. Điều này làm cho không khí có thể di chuyển từ chỗ rỗng đến các hốc thông nhau nên khi giọt nước được đặt lên bề mặt, dẫn đến sự sụt giảm của góc tiếp xúc nước (hình 3.2d).

Bề mặt hình thái của hợp kim nhôm khi đạt góc tiếp xúc với nước $154,1^\circ$ thể hiện rõ dưới đây:

Hình 3.3a cho thấy bề mặt hợp kim nhôm siêu kỵ nước có một cấu trúc không đồng đều và thô. Hình 3.3b là hình phóng đại của 3.3a cho thấy bề mặt hợp kim nhôm gồm hai hình thái khác nhau: một ít hình bông hoa trên bề mặt và phần lớn là trụ cột giống như răng núi và hốc.



Hình 3.3 SEM bề mặt hợp kim nhôm có góc tiếp xúc $154,1^\circ$ [2]

Hình 3.3c và hình 3.3d là độ phóng đại của một trong những cụm hoa và hốc trụ trong hình 3.3b. Qua đó cho thấy một cụm bông hoa có các hốc rộng đến 100-150 nm và gần như dựng đứng trên bề mặt nhôm. Hình 3.3d thể hiện nhiều trụ cột như cấu trúc phân tử micro/nano.

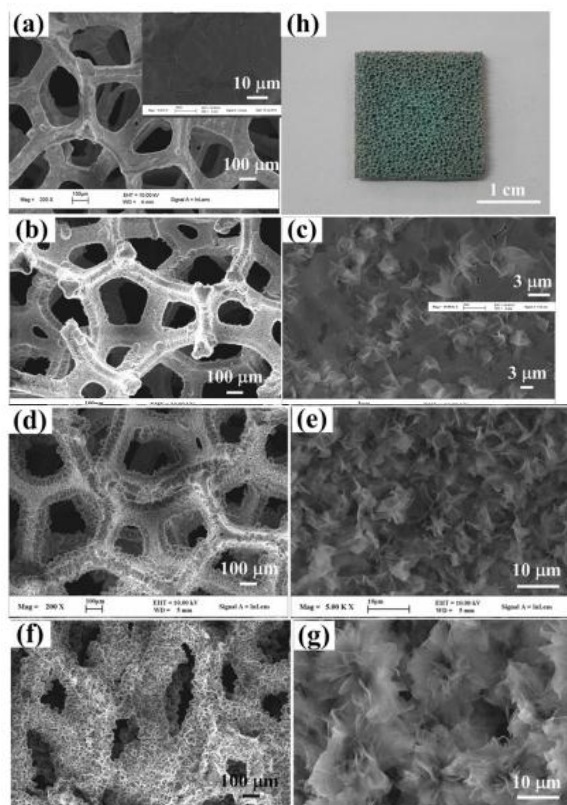
Bọt đồng

Bọt đồng ngâm trong dung dịch ethanol và STA ở các thời gian khác nhau ảnh hưởng đáng kể đến hình thái bề mặt của nó được thể hiện ở hình 3.4.

Hình 3.4a thể hiện cấu trúc của chất nền bọt đồng khi chưa xử lý với kích thước lỗ xốp nhỏ hơn $400\mu\text{m}$, bề mặt tương đối bằng phẳng, không có lắng đọng. Từ hình 3.4(b), 3.4(g) tương ứng minh họa cho hình thái bề mặt của bọt đồng chuẩn bị với thời gian ngâm 4 giờ, 2 ngày, 4 ngày.

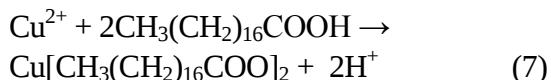
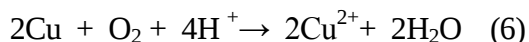
Với thời gian ngâm 4 giờ hình 3.4b thể hiện bề mặt vẫn còn mịn nhưng thực tế nếu phóng đại hình lên 3.4 b lên ở hình 3.4c chúng ta đã thấy có sự xuất hiện của các vảy kích thước nano trên bề mặt nhưng không đáng kể. Tuy nhiên, hình 3.4 (d), 3.4(e) cho thấy khi ngâm trong 2 ngày thì khung bọt đồng dày hơn và gồ ghề, xuất hiện nhiều cụm vảy đồng stearate trên bề

mặt và gần như bao phủ hoàn toàn bề mặt, kích thước lỗ xốp giảm đáng kể. Trong thời gian ngâm 4 ngày, kích thước lỗ xốp giảm còn 100µm (hình 3.4f), khung bọt đồng cứng hơn, dày hơn. Bề mặt hình thành rất nhiều cụm đồng stearate giống như bông hoa. Những cụm hoa với kích thước nano khoảng 10-20 nm chồng lên nhau vài micro. Điều này cho thấy cấu trúc phân tầng micro/nano đã được tạo trên miếng bọt đồng. Hình 3.4h cho thấy một màu xanh của đồng stearate hình thành trên bọt đồng sau khi ngâm cho 4 ngày.



Hình 3.4 SEM bọt đồng khi xử lí STA trong 4h, 2 ngày, 4 ngày

Sự hình thành đồng stearate được giải thích thông qua ion Cu^{2+} được hình thành từ chất nền do quá trình oxy hóa đồng và ngay lập tức phản ứng với các phân tử STA để tạo stearate đồng. Phản ứng có thể thể hiện như sau:



Như vậy $\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2$ được giữ lại trên bề mặt của bọt đồng, khối stearate đồng phát triển trên bề mặt của bọt đồng thành cụm bông hoa.

Tương ứng với thời gian ngâm 4 giờ, 2 ngày và 4 ngày thì góc tiếp xúc của nước với bọt đồng cũng khác đáng kể. Trong thời gian ngâm chỉ có 4 giờ, góc tiếp xúc của bọt đồng với nước là 140° . Với thời gian ngâm lâu hơn 2 ngày đã được tìm thấy có góc tiếp xúc lớn hơn 150° và cụ thể đạt 156° khi ngâm 4 ngày. Với việc tiếp tục lắng đọng của stearate đồng, các cụm bông hoa được hình thành chồng lên nhau làm kích thước của các lỗ xốp trên bề mặt giảm đi nên góc tiếp xúc trở cũng khá thấp 4° tạo điều kiện cho giọt nước dễ dàng lăn đi mà không thấm trên bề mặt.

Một điều đáng quan tâm là sự lắng đọng của stearate đồng trên chất nền bọt đồng không dựa trên liên kết hóa học. Như vậy, lực cơ học bên ngoài và các hoạt động trong quá trình chế tạo có thể bong màng stearate đồng khỏi chất nền. Tuy nhiên với cấu trúc khung từ các sợi nhỏ và diện tích bề mặt riêng bọt xốp lớn có thể làm giảm sự tác động các lực nên bề mặt vẫn còn đáng kể lớp stearate đồng.

4. KẾT LUẬN

Bề mặt siêu kỵ nước bằng hợp kim nhôm và bọt đồng được chế tạo bằng một phương pháp đơn giản và thân thiện với môi trường là ngâm trong STA. Góc tiếp xúc nước của hợp kim nhôm đạt $154,1^\circ$ khi được xử lý trong nước sôi khoảng 30 giây và sau đó điều chỉnh với 5 mmol/L STA trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Sự hình thành boehmite với cấu trúc xốp và $[\text{CH}_3$

$(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_3\text{Al}$ trên bề mặt hợp kim nhôm tạo hai hình thái học dạng bông hoa, trụ cột và hốc với cấu trúc phân tầng micro và nano.

Đối với bột đồng thì đạt góc tiếp xúc với nước 156° , góc trễ là 4° trong thời gian ngâm STA là 4 ngày. Hình thái bề mặt cũng phân tầng micro và nano có dạng cụm bông hoa do sự hình thành của $\text{Cu}[(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2$. Tuy nhiên các lớp đồng

stearate trên bề mặt có thể bị bong do sự tác động của các lực giảm làm ảnh hưởng đến độ bền của bề mặt.

Như vậy với hai vật liệu khác nhau nhưng cùng một phương pháp xử lý đơn giản đều cho kết quả đáng kể. Đây sẽ mở ra một hướng nghiên cứu sâu hơn nữa cho các vật liệu làm bề mặt siêu kỵ nước với phương pháp này để hoàn thiện kết quả thu được.

SYNTHESIS SUPERHYDROPHOBIC SURFACES BY THE METHOD OF IMMERSION

Nguyen Thi Thanh Hien

Ho Chi Minh City University of Food Industry

ABSTRACT

Today, researching superhydrophobic surfaces is a very interesting topic. The method of immersion is a simple and environmentally, friendly method but it creates significant effect in making a rough surface to increase the attitude "hate" water. Surveying the process of aluminum and copper foam soaked in stearic acid (STA) at concentrations 5 mmol/L make a contact angle of 154° for aluminum and 156° for copper foam surface. With the micro- nano scale hierarchical structure as flower-like clusters, hollows, pillars facilitate the air which can be trapped in the solid-liquid contact area making less the wettability.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Libang Feng, Hongxia Zhang, Zilong Wang, Yanhua Liu, *Superhydrophobic aluminum alloy surface: Fabrication, structure, and corrosion resistance*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 441 (2014), 319-325.
- [2] Jia Xu, Jinliang Xu, Yang Cao, Xianbing Ji, Yuying Yan, *Fabrication of non-flaking, superhydrophobic surfaces using a one-step solution-immersion process on copper foams*, Applied Surface Science 286 (2013), 220-227.
- [3] Xia Zhang, Yonggang Guo, Zhijun Zhang, Pingyu Zhang, *Self-cleaning superhydrophobic surface based on titanium dioxidenanowires combined with polydimethylsiloxane*, Applied Surface Science 284 (2013), 319-323.
- [4] Hui Wang, Dan Dai, Xuedong Wu, *Fabrication of superhydrophobic surfaces on aluminum*, Applied Surface Science 254 (2008), 5599-5601.