



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109505115 B

(45) 授权公告日 2021.02.19

(21) 申请号 201811500573.5

审查员 王敏莲

(22) 申请日 2018.12.10

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109505115 A

(43) 申请公布日 2019.03.22

(73) 专利权人 西北大学

地址 710069 陕西省西安市太白北路229号

(72) 发明人 胡军 曹晓飞 何世军

(74) 专利代理机构 西安中科汇知识产权代理有限公司 61254

代理人 韩冰

(51) Int. Cl.

D06M 11/49 (2006.01)

D06M 101/40 (2006.01)

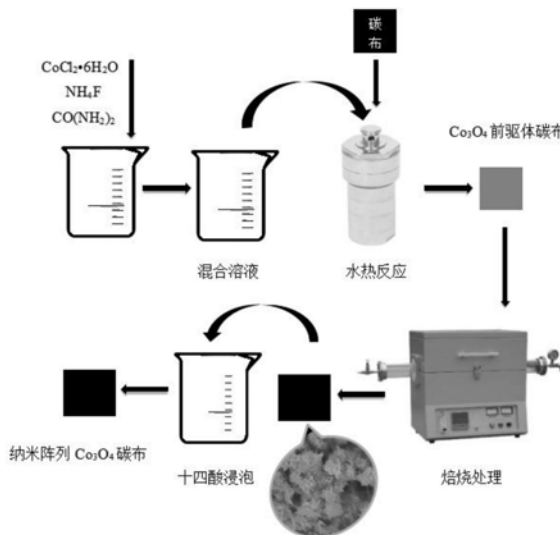
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种Co₃O₄纳米阵列超疏水材料涂层及其制备方法

(57) 摘要

一种Co₃O₄纳米阵列超疏水材料涂层及其制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:四氧化三钴纳米阵列的合成,碳布基底上的疏水材料的合成。本发明的有益之处在于:本发明提供的一种Co₃O₄纳米阵列超疏水材料涂层的制备方法工艺经济且易于操作,一定程度上解决了疏水材料制备条件苛刻、步骤繁琐、成本高的问题;且制备的Co₃O₄纳米阵列超疏水材料涂层具有超疏水性,并且适用性广,可以依附在其他基底上等优点。



1. 一种 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 四氧化三钴纳米阵列的合成:将预处理碳布放入六水合氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氟化铵(NH_4F)、尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)的混合液中,然后将浸入预处理碳布的混合液放入反应釜内的烘箱中进行水热反应,得到表面生成粉紫色固体的碳布,即四氧化三钴前驱体;之后用无水乙醇、蒸馏水清洗及干燥所述四氧化三钴前驱体,之后放入管式炉中焙烧,当所述碳布表面的粉紫色固体变黑,即得到四氧化三钴纳米阵列碳布;其中所述 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4F 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 三者物质的量之比为5:7:9;混合液配制时所用 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液的浓度控制在0.08~0.1 mol/L,所用 NH_4F 溶液的浓度控制在0.11~0.14 mol/L,所用 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 溶液的浓度控制在0.14~0.18 mol/L;所述管式炉中焙烧温度为340~360℃,反应时间为2 h;

(2) 碳布基底上的疏水材料的合成:将步骤(1)所合成的四氧化三钴纳米阵列碳布放入熔融状态的十四酸中浸泡,浸泡后将其取出分别用无水乙醇和蒸馏水超声清洗、干燥,即得到 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层;其中所述熔融状态的十四酸是采用80℃加热1~2h至熔融状态,且保持温度不变的方法得到的;所述浸泡时间为30 min;所述无水乙醇和蒸馏水超声清洗的时间各为1 min。

2. 根据权利要求1所述的一种 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述烘箱中进行水热反应的温度为100~140℃,反应时间为12 h。

3. 根据权利要求2所述的一种 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述预处理碳布的工艺为分别用丙酮、无水乙醇超声清洗5 min,再用蒸馏水清洗干燥。

4. 根据权利要求3所述的一种 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述用无水乙醇、蒸馏水清洗及干燥所述四氧化三钴前驱体的干燥温度为60℃;步骤(2)中所述用无水乙醇和蒸馏水超声清洗、干燥的干燥温度为60℃。

5. 根据权利要求4所述的一种 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述烘箱中进行水热反应的温度为100℃或120℃。

6. 一种 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层,其特征在于,根据权利要求1-5中任意一项所述的一种 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层的制备方法制备得到。

一种 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于表面处理技术领域,具体涉及一种 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层及其制备方法。

背景技术

[0002] 超疏水材料是一种具有特殊表面性质的新型材料,具有防水、防雾、防雪、防污染、抗氧化、防腐蚀和自清洁以及防止电流传导等重要特点。超疏水表面的制备方法很多,但存在对设备要求较高,适用性差,对载体具有较高的选择性等问题,例如,等离子体刻蚀和激光刻蚀等方法对设备要求较高;电化学沉积法等只适用于导电基体上,适用性较差;模板法等对载体具有较高的选择性。所以,如何采取简单的方法制备出适用性广的超疏水表面是迫切需要解决的技术问题。

发明内容

[0003] 为解决现有技术的不足,本发明的目的是提供一种采用简单的水热法和焙烧处理方式在不同载体上制备出超疏水表面的 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层及其制备方法。

[0004] 一种 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层以碳布作为基体,四氧化三钴纳米阵列沉积在所述碳布表面。

[0005] 一种 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 四氧化三钴纳米阵列的合成:将预处理碳布放入六水合氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氟化铵 (NH_4F)、尿素 ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) 的混合液中,然后将浸入预处理碳布的混合液放入反应釜内的烘箱中进行水热反应,得到表面生成粉紫色固体的碳布,即四氧化三钴前驱体;之后用无水乙醇、蒸馏水清洗及干燥所述四氧化三钴前驱体,之后放入管式炉中焙烧,当所述碳布表面的粉紫色固体变黑,即得到四氧化三钴纳米阵列碳布;

[0007] (2) 碳布基底上的疏水材料的合成:将步骤(1)所合成的四氧化三钴纳米阵列碳布放入熔融状态的十四酸中浸泡,浸泡后将其取出分别用无水乙醇和蒸馏水超声清洗、干燥,即得到 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层。

[0008] 作为一种优选的方案,步骤(1)中所述 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4F 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 三者物质的量之比为5:7:9;混合溶液配制时所用 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液的浓度控制在0.08~0.1mol/L,所用 NH_4F 溶液的浓度控制在0.11~0.14mol/L,所用 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 溶液的浓度控制在0.14~0.18mol/L。

[0009] 更为优选的是,步骤(1)中所述烘箱中进行水热反应的温度为100~140℃,反应时间为12h。

[0010] 更为优选的是,步骤(1)中所述管式炉中焙烧温度为340~360℃,反应时间为2h。

[0011] 更为优选的是,步骤(2)所述熔融状态的十四酸是采用80℃加热1~2h至熔融状态,且保持温度不变的方法得到的;所述浸泡时间为30min;所述无水乙醇和蒸馏水超声清洗的时间各为1min。

[0012] 更为优选的是,步骤(1)中所述预处理碳布的工艺为分别用丙酮、无水乙醇超声清

洗5min,再用蒸馏水清洗干燥。

[0013] 更为优选的是,步骤(1)中所述用无水乙醇、蒸馏水清洗及干燥所述四氧化三钴前驱体的干燥温度为60℃;步骤(2)中所述用无水乙醇和蒸馏水超声清洗、干燥的干燥温度为60℃。

[0014] 更为优选的是,步骤(1)中所述烘箱中进行水热反应的温度为100℃或120℃。

[0015] 一种Co₃O₄纳米阵列超疏水材料涂层根据前述任意一项所述的一种Co₃O₄纳米阵列超疏水材料涂层的制备方法制备得到。

[0016] 本发明的有益之处在于:本发明提供的一种Co₃O₄纳米阵列超疏水材料涂层的制备方法工艺经济且易于操作,一定程度上解决了疏水材料制备条件苛刻、步骤繁琐、成本高的问题;且制备的Co₃O₄纳米阵列超疏水材料涂层具有超疏水性,并且适用性广,可以依附在其他基底上等优点。

附图说明

[0017] 图1为本发明实施例中一种Co₃O₄纳米阵列超疏水材料涂层的制备方法的工艺流程示意图;

[0018] 图2为本发明实施例1-3制备的一种Co₃O₄纳米阵列超疏水材料涂层的XRD 图谱;

[0019] 图3为本发明实施例1-3制备的一种Co₃O₄纳米阵列超疏水材料涂层及对照组的500倍的局部放大SEM图,其中图3中(a)是水热反应温度为60℃的局部500倍放大SEM图;图3中(b)是水热反应温度为80℃的局部500倍放大SEM图;图3中(c)是水热反应温度为100℃的局部500倍放大SEM图;图3中(d)是水热反应温度为120℃的局部500倍放大SEM图;图3中(e)是水热反应温度为140℃的局部500倍放大SEM图;

[0020] 图4为本发明实施例1-3制备的一种Co₃O₄纳米阵列超疏水材料涂层及对照组的5000倍的局部放大SEM图,其中图4中(a)是水热反应温度为60℃的局部5000倍放大SEM图;图4中(b)是水热反应温度为80℃的局部5000倍放大SEM图;图4中(c)是水热反应温度为100℃的局部5000倍放大SEM图;图4中(d)是水热反应温度为120℃的局部5000倍放大SEM图;图4中(e)是水热反应温度为140℃的局部5000倍放大SEM图。

具体实施方式

[0021] 实施例1

[0022] 参考附图1的流程,一种Co₃O₄纳米阵列超疏水材料涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0023] (1) 四氧化三钴纳米阵列的合成:将经过丙酮、无水乙醇超声清洗5min,再用蒸馏水清洗干燥预处理的碳布放入20mL浓度为0.08mol/L CoCl₂·6H₂O、0.112mol/LNH₄F和0.144mol/L CO(NH₂)₂的混合液中,然后将浸入预处理碳布的混合液放入反应釜内的烘箱中加热至100℃进行水热反应12h,自然冷却清洗烘干后,得到表面生成粉紫色固体的碳布,即四氧化三钴前驱体;之后用无水乙醇、蒸馏水清洗,并在60℃条件下干燥所述四氧化三钴前驱体,之后放入管式炉中焙烧,焙烧温度为340℃,时间为2h,当所述碳布表面的粉紫色固体变黑,即得到四氧化三钴纳米阵列碳布;

[0024] (2) 碳布基底上的疏水材料的合成:将步骤(1)所合成的四氧化三钴纳米阵列碳布

放入熔融状态的十四酸中80℃浸泡30min,浸泡后将其取出分别用无水乙醇和蒸馏水超声清洗各1min,之后在60℃条件下进行干燥,即得到 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层。

[0025] 实施例2

[0026] 参考附图1的流程,一种 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0027] (1) 四氧化三钴纳米阵列的合成:将经过丙酮、无水乙醇超声清洗5min,再用蒸馏水清洗干燥预处理的碳布放入20mL浓度为0.09mol/L $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.126mol/L NH_4F 和0.162mol/L $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的混合液中,然后将浸入预处理碳布的混合液放入反应釜内的烘箱中加热至120℃进行水热反应12h,自然冷却清洗烘干后,得到表面生成粉紫色固体的碳布,即四氧化三钴前驱体;之后用无水乙醇、蒸馏水清洗,并在60℃条件下干燥所述四氧化三钴前驱体,之后放入管式炉中焙烧,焙烧温度为350℃,时间为2h,当所述碳布表面的粉紫色固体变黑,即得到四氧化三钴纳米阵列碳布;

[0028] (2) 碳布基底上的疏水材料的合成:将步骤(1)所合成的四氧化三钴纳米阵列碳布放入熔融状态的十四酸中80℃浸泡30min,浸泡后将其取出分别用无水乙醇和蒸馏水超声清洗各1min,之后在60℃条件下进行干燥,即得到 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层。

[0029] 实施例3

[0030] 参考附图1的流程,一种 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0031] (1) 四氧化三钴纳米阵列的合成:将经过丙酮、无水乙醇超声清洗5min,再用蒸馏水清洗干燥预处理的碳布放入20mL浓度为0.1mol/L $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.14mol/L NH_4F 和0.18mol/L $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的混合液中,然后将浸入预处理碳布的混合液放入反应釜内的烘箱中加热至140℃进行水热反应12h,自然冷却清洗烘干后,得到表面生成粉紫色固体的碳布,即四氧化三钴前驱体;之后用无水乙醇、蒸馏水清洗,并在60℃条件下干燥所述四氧化三钴前驱体,之后放入管式炉中焙烧,焙烧温度为360℃,时间为2h,当所述碳布表面的粉紫色固体变黑,即得到四氧化三钴纳米阵列碳布;

[0032] (2) 碳布基底上的疏水材料的合成:将步骤(1)所合成的四氧化三钴纳米阵列碳布放入熔融状态的十四酸中80℃浸泡30min,浸泡后将其取出分别用无水乙醇和蒸馏水超声清洗各1min,之后在60℃条件下进行干燥,即得到 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层。

[0033] 对上述实施例1-3制备的一种 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层进行疏水性能评价:

[0034] (1) 通过XRD图谱进行物质分析

[0035] 使用实施例1-3制备得到的一种 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层进行XRD 图谱分析,并采用60℃和80℃水热反应12h的组别作为对照组,对其所得产物进行物质分析,具体图谱见图2,检测到的相主要为C和 Co_3O_4 ,说明制备所得的产物并没有出现其他杂质相。在60℃时 Co_3O_4 的最强衍射峰没有出现,说明 Co_3O_4 基本上不存在,在80℃时, Co_3O_4 的最强峰出现了一个小尖点,说明 Co_3O_4 存在但是强度很低;在100℃以上时 Co_3O_4 的衍射峰出现而且强度很高,对比100℃、120℃和140℃的XRD图可以发现,在120℃时,C衍射峰的相对强度特别低,而 Co_3O_4 最强衍射峰的相对于其他两图谱而言较高,说明 Co_3O_4 相对较多,100℃和140℃的XRD图谱相似,相差不大。说明在温度60℃和80℃时 Co_3O_4 基本上不存在,当温度大于100℃时 Co_3O_4 才逐渐生成。

[0036] (2) 通过SEM图进行形貌分析

[0037] 使用实施例1-3制备得到的一种 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层进行SEM图分析,并采用60℃和80℃水热反应12h的组别作为对照组,对其所生成的产物进行形貌分析,形貌结构影响性质,具体图谱见图3和图4。观察水热反应温度为60℃和80℃的对照组的SEM图,可以发现在60℃时,只存在长条纤维状即碳布;在温度为80℃时,纤维长条上出现了一些细小的物质处于无定形态,而这些物质即为 Co_3O_4 ;当温度为100℃以上时,可以看到长条纤维上出现了很多的针状团簇类物质,即为在碳布上所生成的纳米阵列 Co_3O_4 ,且当温度为100℃时,纳米阵列 Co_3O_4 团聚在长条纤维上,表现出了良好的微纳米的多尺度结构;在温度为120℃时,纳米阵列相对于100℃和140℃时更多,将长条纤维紧紧地包覆住了而这种现象明显的降低了多尺度结构仅仅只能表现出纳米结构;当温度上升至140℃时,可以发现纳米阵列 Co_3O_4 的针状团簇形状发生了很大的改变,团簇不再存在而且变成了无规则的棒状,团聚紧紧附着在长条纤维上。对于多尺度的微纳米结构能够对超疏水性能起到良好的促进作用。

[0038] (3) 接触角分析

[0039] 使用实施例1-3制备得到的一种 Co_3O_4 纳米阵列超疏水材料涂层进行接触角测量,超疏水表面定义为其水接触角大于150°并且滚动角小于10°,对样品进行接触角测量能够直观地反应其亲疏水性能,判断是否达到超疏水状态。每组数据通过测量5个不同的地方求平均值所得,实验结果见表1。从表1数据中可以发现当水热温度为100℃时的接触角最大为155.1°,滚动角最小为5.4°;当水热温度为120℃时,接触角变小,滚动角变大,这是由于纳米阵列 Co_3O_4 过多使得长条纤维的微米结构弱化,无法凸显导致接触角变小;当水热温度为140℃时,接触角变为138.8°,由于温度偏高导致纳米阵列 Co_3O_4 变短团聚,纳米结构弱化,使得接触角变小,滚动角变大。

[0040] 表1接触角测量数据

	接触角	滚动角
[0041] 实施例 1	155.1°	5.4°
实施例 2	145.6°	14.5°
实施例 3	138.8°	20.3°

[0042] 应当理解,以上所描述的具体实施例仅用于解释本发明,并不用于限定本发明。由本发明的精神所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之内。

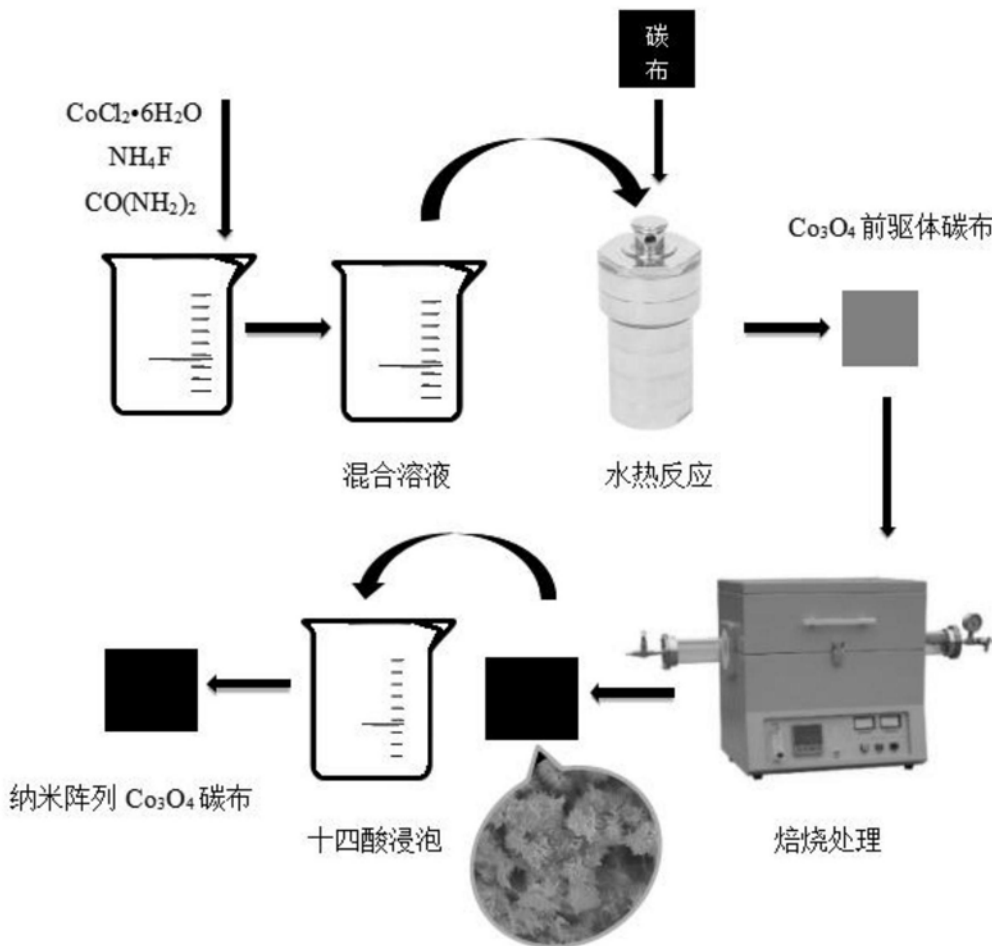


图1

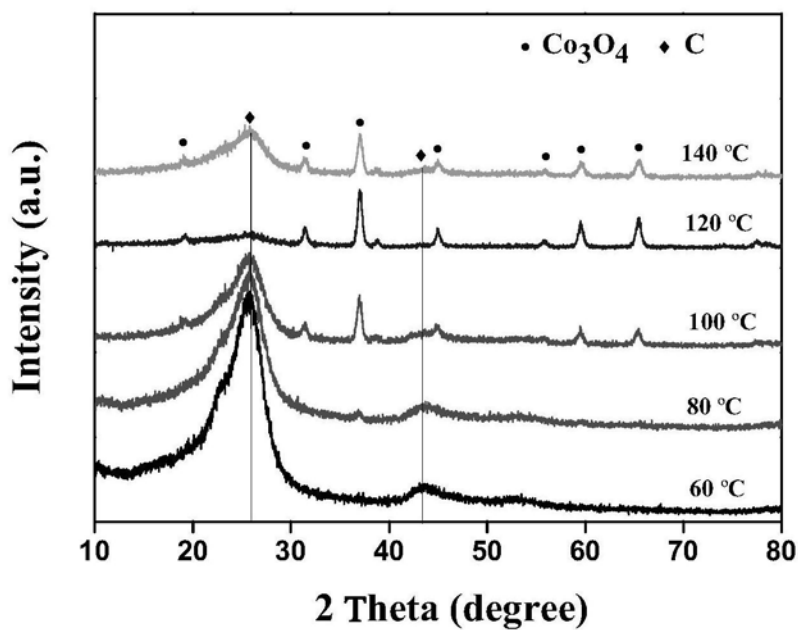


图2

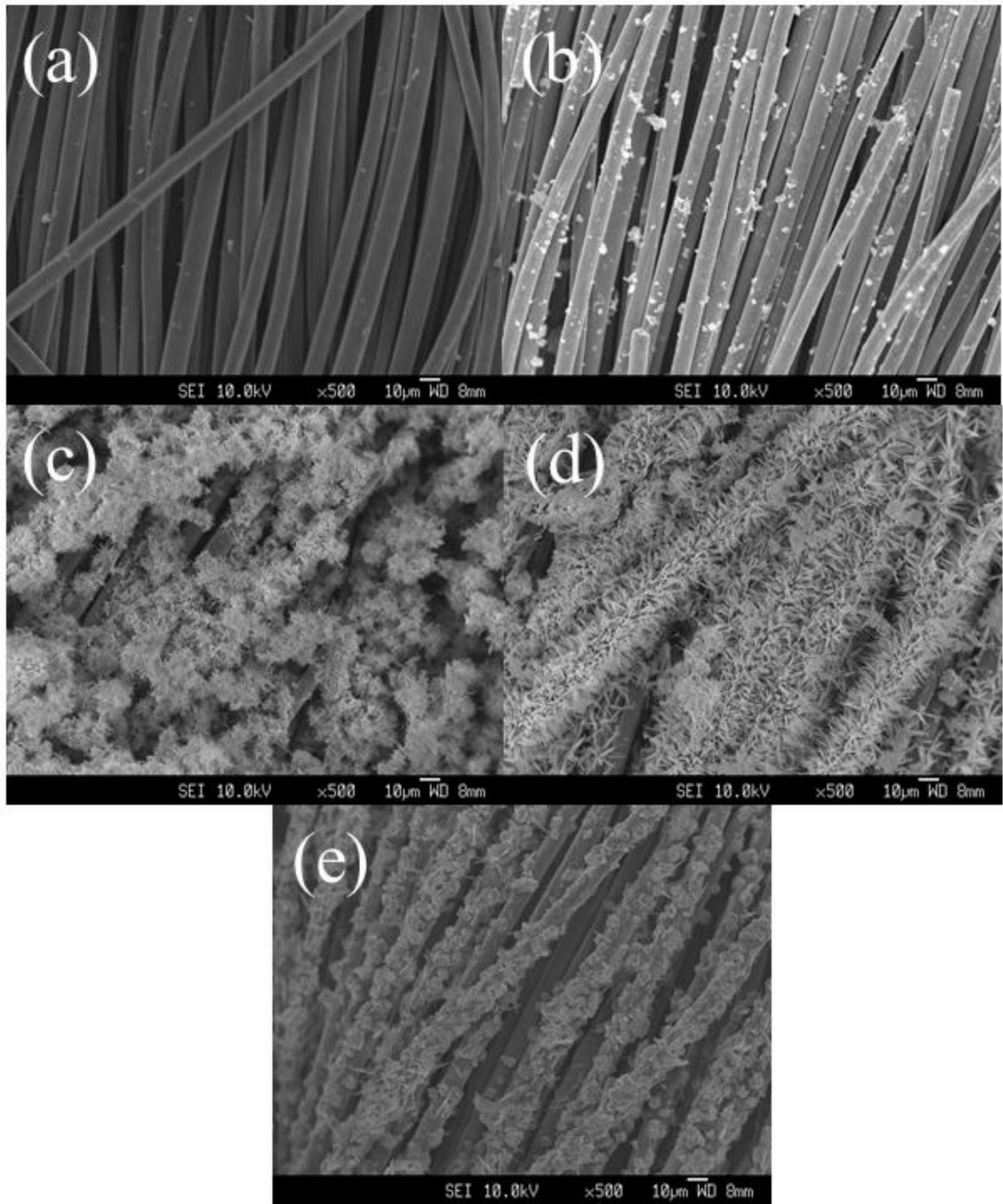


图3

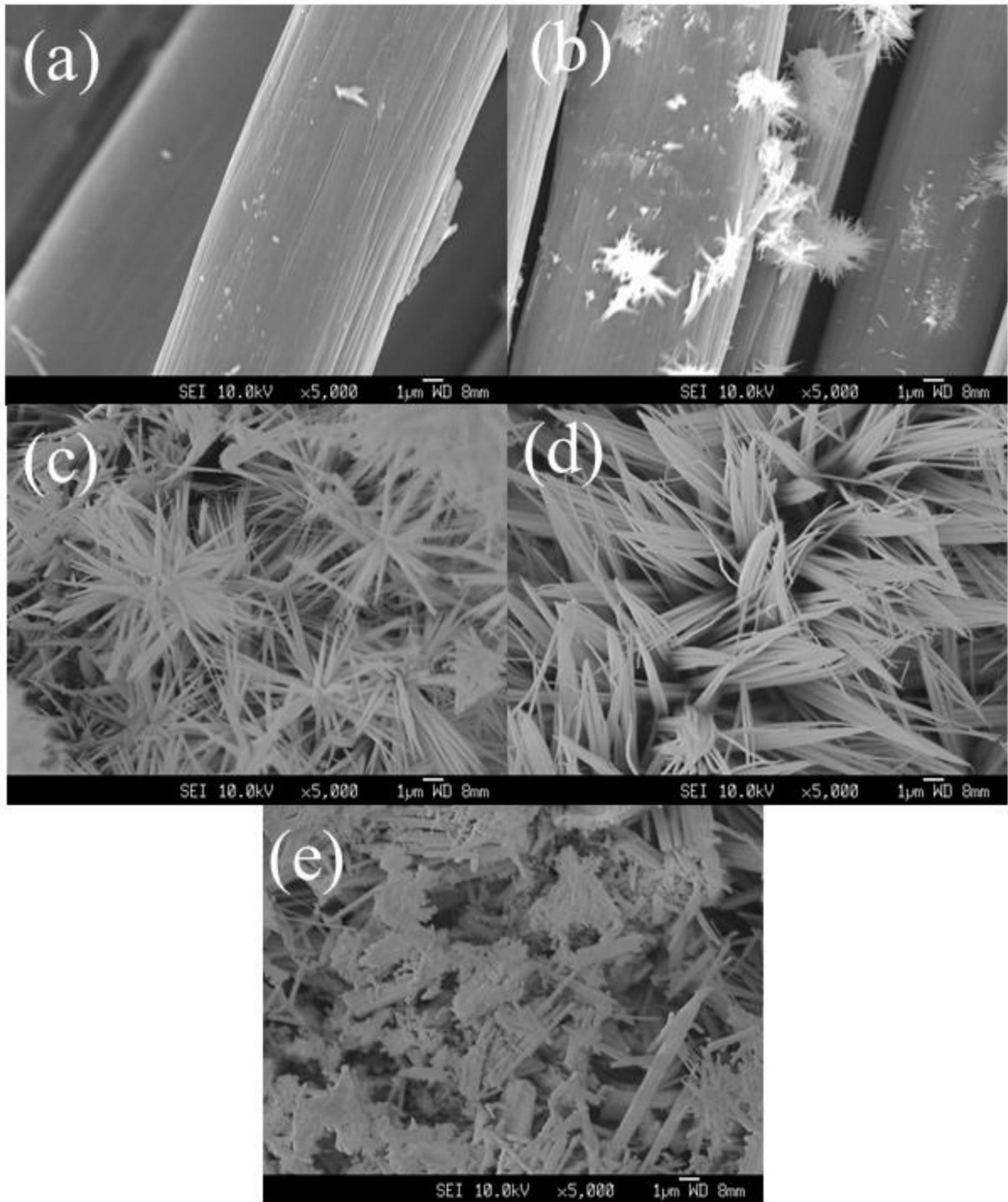


图4