



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111549345 B

(45) 授权公告日 2022.05.03

(21) 申请号 202010442419.8

(22) 申请日 2020.05.22

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111549345 A

(43) 申请公布日 2020.08.18

(73) 专利权人 江苏理工学院  
地址 213164 江苏省常州市中吴大道1801号

(72) 发明人 房新佐 刘宇凡  
阿里达·阿米法兹力 雷胜  
欧军飞

(74) 专利代理机构 南京正联知识产权代理有限公司 32243  
代理人 杭行

(51) Int.Cl.

G23C 26/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101384425 A, 2009.03.11

GB 1361003 A, 1974.07.24

US 2015175814 A1, 2015.06.25

CN 103640278 A, 2014.03.19

CN 105413994 A, 2016.03.23

CN 106191865 A, 2016.12.07

US 2018230318 A1, 2018.08.16

韦存茜等. “灌注液体型光滑多孔表面制备应用”.《化学进展》.2016,

韦存茜等. 灌注液体型光滑多孔表面制备应用.《化学进展》.2016,

审查员 马旭东

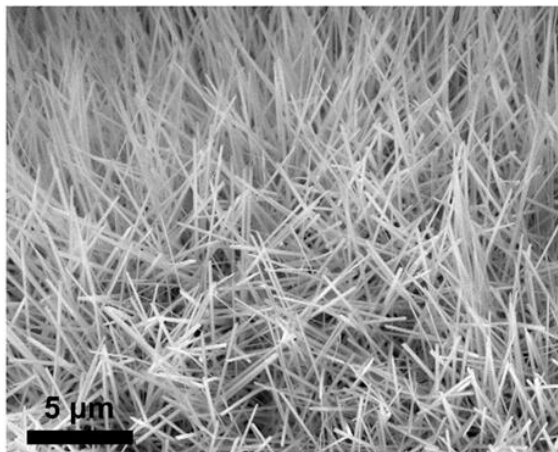
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种SLIP表面及其构筑方法

(57) 摘要

本发明公开一种新型SLIP表面及其构筑方法,该SLIP表面是将活化的多孔金属有机框架材料包覆的金属铜在负压调节下浸渍在油性液体中构筑而成,油性液体充分吸附在多孔金属有机框架之中。该新型SLIP表面充分利用金属有机框架材料的多孔性能以及高比表面积的特性,可提高油性液体的存储能力,得到具有良好稳定性和自修复能力的SLIPS。同时,将此SLIPS用于金属铜材料表面的防腐防护,可提升铜材料在水溶液及空气环境中的耐腐蚀能力和使用寿命。



1. 一种SLIP表面的构筑方法,其特征在于,主要包括如下步骤:

(1) 将金属铜置于酸液中超声清洗,然后依次使用去离子水,丙酮清洗,烘干,得到金属铜a;将过硫酸铵和氢氧化钠溶解于水中,得到溶液A;将金属铜a置于溶液A中一段时间,清洗后得到金属铜b;将羧酸类配体和表面活性剂溶解于溶剂b中,得到溶液B;将金属铜b与溶液B混合,室温下静置,清洗后得到表面生长金属有机框架材料的金属铜;

(2) 将表面生长金属有机框架材料的金属铜在甲醇液体中浸泡数次进行活化,得到活化后的金属有机框架材料包覆的金属铜;

(3) 将活化后的金属有机框架材料包覆的金属铜在负压条件下置于油性液体中,即在金属铜表面制备得到SLIPS表面;

步骤(1)中所述羧酸类配体包括苯甲酸、对苯二甲酸和均苯三甲酸中的至少一种;表面活性剂包括聚吡咯烷酮,十二烷基磺酸钠,硬脂酸中的至少一种;溶液B中表面活性剂的浓度为0.01-0.1 mol/L,羧酸类配体的浓度为0.01-0.1 mol/L。

2. 如权利要求1所述的一种SLIP表面的构筑方法,其特征在于,步骤(1)中,溶液A中过硫酸铵的浓度为0.05-0.5 mol/L,氢氧化钠的浓度为1.5-2.5 mol/L。

3. 如权利要求1所述的一种SLIP表面的构筑方法,其特征在于,步骤(1)中,溶剂b包括无水甲醇、无水乙醇和N,N-二甲基甲酰胺中的至少一种。

4. 如权利要求1所述的一种SLIP表面的构筑方法,其特征在于,步骤(2)中,置于甲醇液体中进行活化的次数为2-4次,每次活化的时间为12-24 h。

5. 如权利要求1所述的一种SLIP表面的构筑方法,其特征在于,步骤(3)中,油性液体包括Krytox100、Krytox101和全氟聚醚中的至少一种。

6. 如权利要求1所述的一种SLIP表面的构筑方法,其特征在于,步骤(3)中,负压浸渍的具体过程为:将步骤(2)得到的活化后的金属有机框架材料包覆的金属铜置入烧瓶中抽真空,然后用注射器将油性液体注入烧瓶中,使之没过金属铜,静置20-60 min。

7. 如权利要求1-6中任一项所述的一种SLIP表面的构筑方法构筑的新型SLIP表面,其特征在于,该SLIP表面是将活化的多孔金属有机框架材料包覆的金属铜在负压调节下浸渍在油性液体中构筑而成,油性液体吸附在多孔金属有机框架之中。

## 一种SLIP表面及其构筑方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及表面工程技术领域,具体涉及一种在金属铜表面利用新型多孔材料金属有机框架材料构筑的slippery liquid-infused porous surfaces (简称SLIPS)表面及其构筑方法。

### 背景技术

[0002] 仿生超润湿材料因其表面对各种液体的特殊润湿性能,在国防、军工、航空航天、建筑、农业、医疗、海洋防污等领域有巨大的应用价值,受到科学家们的广泛关注。近年来,研究人员根据对自然界拥有不同润湿性能的动植物,例如荷叶、水龟、猪笼草等进行针对性研究模仿,构建了不同类型的仿生超润湿材料并广泛应用于防雾玻璃、防水织物、船舶减阻涂层、超疏水防腐蚀涂层、防覆冰涂层、分离膜抗污涂层等领域。

[0003] 超疏水性表面是一类特殊的超润湿表面,其与水的接触角大于 $150^{\circ}$ ,滚动角小于 $5^{\circ}$ ,污染物在轻微外力作用下会从表面自动脱落。研究证实,实现超疏水性性能的两大关键因素是微米/纳米多尺度粗糙结构和低表面能。以这一原理为指导,研究者通过模板法、刻蚀法、化学沉积法、层层自组装法和溶胶-凝胶法等构建出多尺度粗糙表面,然后涂覆或修饰低表面能化合物,制得一系列超疏水表面。然而,现有的超疏水表面在实际应用过程中依然存在诸多问题,首先是制备方法上都存在工艺复杂、成本高、难以规模化生产的缺点。其次,通过储存在粗糙结构中的空气来保持水滴的不润湿状态这一特点使得超疏水表面存在压力稳定性差、蛋白质和细菌易吸附、不能抵御低表面能液体的润湿、遭受物理损伤后会导致超疏水性能减弱甚至消失等缺点。

[0004] 相比于传统的固-液超疏水表面,利用液-液界面的slippery liquid infused porous surfaces (SLIPS),克服了普通超疏水表面不耐压、易于被表面能较低的液体浸润和稳定性差等缺陷。此外,SLIPS 还具有良好的透光性、表面润滑性能及可迅速自修复等优点,具有极大的潜在应用前景。如能在此基础上对多尺度粗糙结构进行进一步改进,将有望获得性能更为优越的SLIPS表面。

### 发明内容

[0005] 为了进一步提高现有技术中SLIPS稳定性及自修复能力,本发明提供一种新型SLIP表面的构筑方法,采用金属有机框架材料构筑粗糙结构,制备得到的SLIPS具有更高的稳定性和良好的自修复性能。

[0006] 本发明通过以下技术方案实现:

[0007] 一种新型SLIP表面,是将活化的多孔金属有机框架材料包覆的金属铜在负压调节下浸渍在油性液体中构筑而成,油性液体吸附在多孔金属有机框架之中。

[0008] 上述新型SLIP表面的构筑方法,主要包括如下步骤:

[0009] (1)将金属铜置于酸液中超声清洗,然后依次使用去离子水,丙酮清洗,烘干,得到金属铜a;将过硫酸铵和氢氧化钠溶解于水中,得到溶液A;将金属铜a置于溶液A中一段时

间,清洗后得到金属铜b;将羧酸类配体和表面活性剂溶解于溶剂b中,得到溶液B;将金属铜b与溶液B混合,室温下静置,清洗后得到表面生长金属有机框架材料的金属铜;

[0010] (2)将表面生长金属有机框架材料的金属铜在甲醇液体中浸泡数次进行活化,得到活化后的金属有机框架材料包覆的金属铜;

[0011] (3)将活化后的金属有机框架材料包覆的金属铜在负压条件下置于油性液体中,即在金属铜表面制备得到SLIPS表面。

[0012] 进一步地,步骤(1)中,溶液A中过硫酸铵的浓度为0.05-0.5 mol/L,氢氧化钠的浓度为1.5-2.5 mol/L。

[0013] 进一步地,步骤(1)中,羧酸类配体包括苯甲酸、对苯二甲酸和均苯三甲酸中的至少一种;表面活性剂包括聚吡咯烷酮,十二烷基磺酸钠,硬脂酸中的至少一种;溶剂b包括无水甲醇、无水乙醇和N,N-二甲基甲酰胺中的至少一种。

[0014] 进一步地,步骤(1)中,溶液B中表面活性剂的浓度为0.01-0.1 mol/L,羧酸类配体的浓度为0.01-0.1 mol/L。

[0015] 进一步地,步骤(2)中,置于甲醇液体中进行活化的次数为2-4次,每次活化的时间为12-24 h。

[0016] 进一步地,步骤(3)中,油性液体包括Krytox100、Krytox101和全氟聚醚中的至少一种。

[0017] 进一步地,步骤(3)中,负压浸渍的具体过程为:将步骤(2)得到的活化后的金属有机框架材料包覆的金属铜置入烧瓶中抽真空,然后用注射器将油性液体注入烧瓶中,使之没过金属铜,静置20-60 min。

[0018] 本发明的有益效果为:

[0019] 1. 本发明公开的新型SLIP表面的构筑工艺简单,利用金属有机框架材料在金属铜表面构筑粗糙结构,金属有机框架材料具有孔道结构规整,容易制备的特点,能够在金属铜表面构筑规整的粗糙结构;

[0020] 2. 本发明采用金属有机框架材料作为油性液体的吸附载体,利用其具有良好的空隙结构及高比表面积的特点,能够吸附充足量的油性液体,同时,因为金属有机框架材料孔道的毛细管效应,不仅可以做到有效的吸附,还可防止油性液体的挥发流失,增加SLIPS表面的稳定性及自修复性能;

[0021] 3. 将本发明公开的SLIPS用于金属铜材料表面的防腐防护,克服了普通超疏水表面不耐压、易于被表面能较低的液体浸润和稳定性差等缺陷,可提升铜材料在水溶液及空气环境中的耐腐蚀能力和使用寿命,使得以本发明公开方法构筑的SLIPS表面具有良好的应用前景。

## 附图说明

[0022] 图1为实施例1中利用金属有机框架材料在金属铜表面制备得到粗糙结构的扫描电镜图;

[0023] 图2为实施例3中金属铜a置于溶液A中30 min所得金属铜b的微观形貌图。

## 具体实施方式

[0024] 下面结合附图对本发明的较佳实施例进行详细阐述,以使本发明的优点和特征能更易于被本领域技术人员理解,从而对本发明的保护范围做出更为清楚明确的界定。

### [0025] 实施例1

[0026] 将金属铜(1.5\*1.5 cm)置于硫酸溶液中超声清洗,然后依次使用去离子水,丙酮清洗,烘干,得到金属铜a;将228 mg过硫酸铵和1 g氢氧化钠溶解于10 mL水中,得到溶液A;将金属铜a置于溶液A中10 min,清洗后得到金属铜b;将10 mg均苯三甲酸配体和100 mg聚吡咯烷酮溶解于2.5 mL N,N-二甲基甲酰胺中,得到溶液B;将金属铜b与溶液B混合,室温下静置15 min,清洗后得到表面生长金属有机框架材料的金属铜(见图1);然后将其在20 mL甲醇液体中浸泡3次,每次15 h进行活化,得到活化后的金属有机框架材料包覆的金属铜;最后将上述材料置入烧瓶中抽真空,然后用注射器将油性液体注入烧瓶中,使之没过金属铜,静置40 min,即在金属铜表面制备得到SLIPS表面。

### [0027] 实施例2

[0028] 将金属铜(1.5\*1.5 cm)置于硫酸溶液中超声清洗,然后依次使用去离子水,丙酮清洗,烘干,得到金属铜a;将228 mg过硫酸铵和1 g氢氧化钠溶解于10 mL水中,得到溶液A;将金属铜a置于溶液A中20 min,清洗后得到金属铜b;将10 mg均苯三甲酸配体和100 mg聚吡咯烷酮溶解于2.5 mL N,N-二甲基甲酰胺中,得到溶液B;将金属铜b与溶液B混合,室温下静置15 min,清洗后得到表面生长金属有机框架材料的金属铜;然后将其在20 mL甲醇液体中浸泡3次,每次15 h进行活化,得到活化后的金属有机框架材料包覆的金属铜;最后将上述材料置入烧瓶中抽真空,然后用注射器将油性液体注入烧瓶中,使之没过金属铜,静置40 min,即在金属铜表面制备得到SLIPS表面。

### [0029] 实施例3

[0030] 将金属铜(1.5\*1.5 cm)置于硫酸溶液中超声清洗,然后依次使用去离子水,丙酮清洗,烘干,得到金属铜a;将228 mg过硫酸铵和1 g氢氧化钠溶解于10 mL水中,得到溶液A;将金属铜a置于溶液A中30 min,清洗后得到金属铜b;将10 mg均苯三甲酸配体和100 mg聚吡咯烷酮溶解于2.5 mL N,N-二甲基甲酰胺中,得到溶液B;将金属铜b与溶液B混合,室温下静置15 min,清洗后得到表面生长金属有机框架材料的金属铜;然后将其在20 mL甲醇液体中浸泡3次,每次15 h进行活化,得到活化后的金属有机框架材料包覆的金属铜;最后将上述材料置入烧瓶中抽真空,然后用注射器将油性液体注入烧瓶中,使之没过金属铜,静置40 min,即在金属铜表面制备得到SLIPS表面。

[0031] 金属铜a置于溶液A中的时间不同,可对样品的形貌进行调控,以便筛选得出更为规整的粗糙表面,便于以此为模板生长MOFs材料,图2为金属铜a置于溶液A中30 min所得样品的微观形貌图。

[0032] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

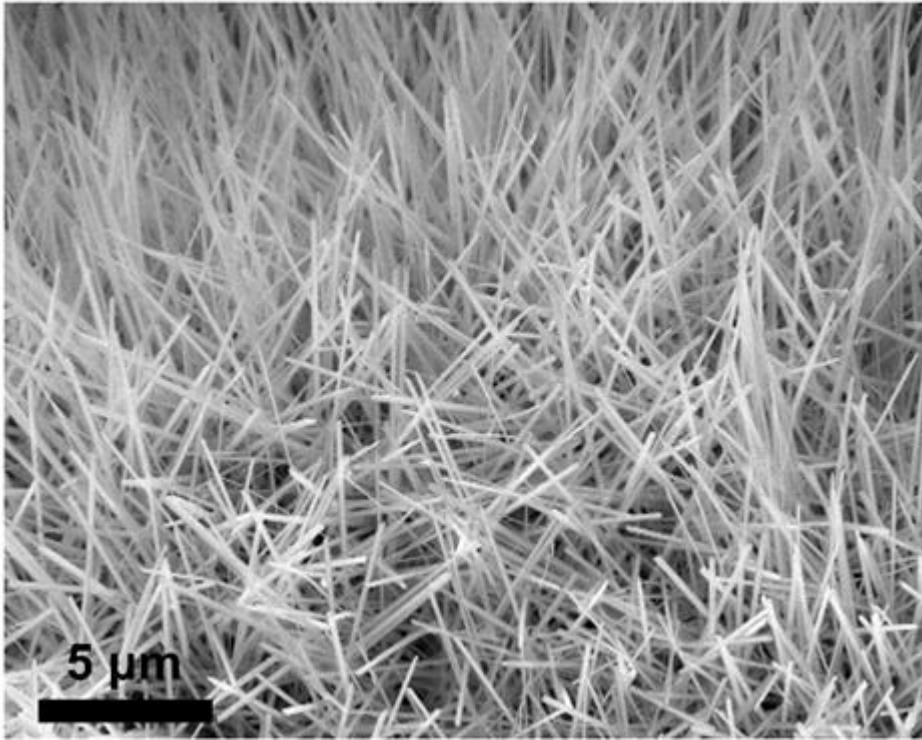


图1

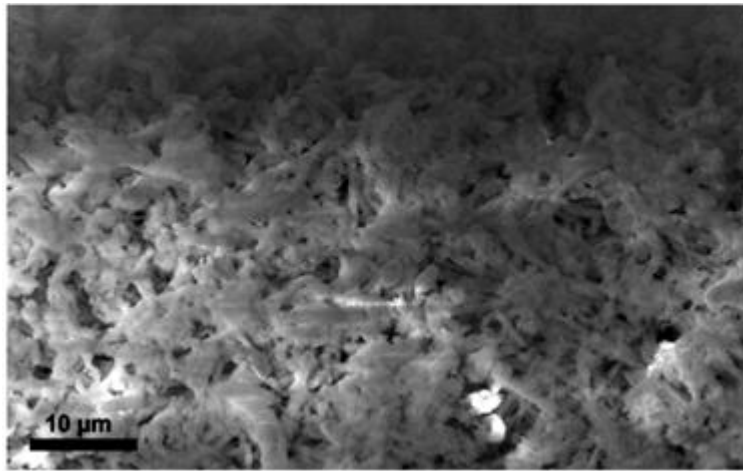


图2