

化学“101计划”合成化学实验课程建设 ——仿生超疏水功能材料的合成与性能

于存明^{1,*}, 田东亮¹, 陈静¹, 杨青林¹, 刘克松^{1,*}, 江雷^{1,2}

¹北京航空航天大学化学学院, 北京 102206

²中国科学技术大学苏州高等研究院, 江苏 苏州 215123

摘要: 仿生超疏水功能材料属于新兴的跨学科交叉研究领域, 涉及化学、材料科学、物理学等多个学科的原理和技术, 在自清洁、防腐蚀、防污减阻等领域展现出独特的应用潜力。该研究领域发展迅速, 但传统实验教材内容相对滞后, 不能及时反映该领域最新的科学进展和理论。本实验课程依托教育部化学“101计划”合成化学实验课程, 以仿生超疏水功能材料的合成与性能研究教学实验为例, 介绍仿生超疏水功能材料前沿研究, 凝练适合拔尖创新人才培养的实验课程, 为该领域的教学实践提供理论和实证支持, 提升基础学科人才培养质量。

关键词: 化学“101计划”; 合成化学实验; 仿生超疏水功能材料

中图分类号: G64; O6

Chemistry “101 Program” Synthetic Chemistry Experiment Course Construction: Synthesis and Properties of Bioinspired Superhydrophobic Functional Materials

Cunming Yu^{1,*}, Dongliang Tian¹, Jing Chen¹, Qinglin Yang¹, Kesong Liu^{1,*}, Lei Jiang^{1,2}

¹ School of Chemistry, Beihang University, Beijing 102206, China.

² Suzhou Institute for Advanced Research, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, Jiangsu Province, China.

Abstract: Bioinspired superhydrophobic functional materials represent an emerging interdisciplinary research field that encompasses principles and technologies from various disciplines, including chemistry, materials science, and physics. These materials demonstrate unique application potential in self-cleaning, anti-corrosion, anti-fouling, and drag reduction. While this field is rapidly advancing with continuous new research findings, traditional experimental teaching materials remain relatively outdated and fail to reflect the latest scientific developments and theories in a timely manner. This paper, based on the Ministry of Education's Chemistry “101 Program” Synthetic Chemistry Experiment Course, introduces cutting-edge research on bioinspired superhydrophobic functional materials and outlines an experimental curriculum designed to cultivate top-tier innovative talents. This approach aims to provide both theoretical and empirical support for teaching practices in this field and enhance the quality of talent development in foundational disciplines.

Key Words: Chemistry “101 Program”; Synthetic chemistry experiment; Bioinspired superhydrophobic functional materials

收稿: 2024-08-10; 录用: 2024-09-27; 网络发表: 2024-09-30

*通讯作者, Emails: ycmbhs@iccas.ac.cn (于存明); liuks@buaa.edu.cn (刘克松)

基金资助: 2023年度北京航空航天大学教改重点项目“科创竞赛牵引的拔尖创新人才培养体系建设”; 2024年度北京航空航天大学研究生教育与发展研究专项基金(JG2024062ZD); 2024年度北京航空航天大学教改一般项目“化学101计划-合成化学实验课程教材建设”

仿生超疏水功能材料属于新兴的跨学科交叉研究领域，涉及化学、材料科学、物理学等多个学科的原理和技术，其在航空航天、纺织品、集成电路、医疗器械、建筑材料、油水分离等领域发挥作用，具有广泛的应用前景(图1)^[1-9]。截止目前，全球100多个国家和地区，超1400所大学和研究机构跟进仿生超疏水领域的相关研究。因此，仿生超疏水技术在2021年入选国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)化学领域十大新兴技术，成为目前基础与应用研究的热潮。仿生超疏水功能材料领域的研究进展迅速，但是传统课程缺乏相关内容与教材，难以适应学科快速发展的需要。因此，开展仿生超疏水表面材料实验课程建设，及时总结最新科研成果和理论进展，迫在眉睫。本实验课程依托教育部化学“101计划”，以仿生超疏水功能材料的合成与性能研究教学实验为例，开展仿生超疏水功能材料实验课程与教材建设，总结仿生超疏水功能材料前沿研究，并凝练适合拔尖创新人才培养的实验课程，使学生能够掌握仿生超疏水功能材料领域的基础理论、制备方法、性能表征以及应用等，激发学生学习兴趣和积极性，培养学生的创新思维和实践能力，提升基础学科人才培养质量。



图1 仿生超疏水功能材料在飞行器防冰、自清洁、海洋防腐等领域存在重要应用

1 实验目的

撰写适合本科生知识结构特点的实验内容，使学生了解仿生超疏水功能材料的应用现状和研究进展，掌握仿生超疏水功能材料的制备及超疏水机理，掌握高分子聚合反应、有机/无机杂化作用等化学原理与实验方法，掌握接触角仪、扫描电镜等浸润性与材料结构表征实验仪器的正确使用方法。

2 实验原理

如图2所示，道康宁184 (PDMS)具有疏水性，在加热条件下会发生高分子聚合反应，形成疏水涂层；同时，无机微/纳米粒子表面官能团也可以与PDMS发生有机/无机杂化，从而在涂层表面形成微/纳复合结构，使涂层具备超疏水性^[1,2]。本实验选取玻璃片作为基底，以超疏水SiO₂颗粒、PDMS为原料，通过PDMS在玻璃片表面粘连超疏水SiO₂颗粒实现超疏水功能表面的制备。在PDMS粘连过程中，SiO₂颗粒会部分团聚形成微纳复合的粗糙结构，结合SiO₂颗粒表面接枝的疏水烷基链最终可实现超疏水功能表面的制备。

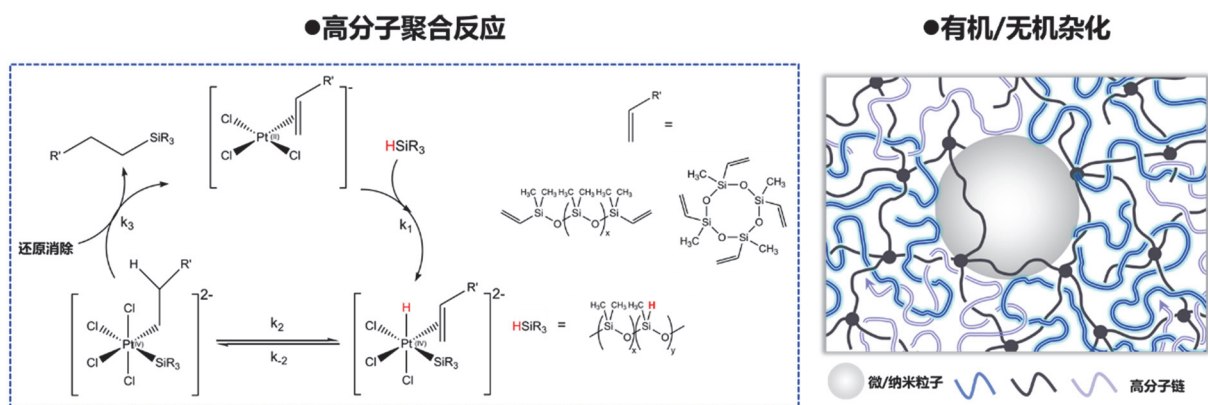


图2 仿生超疏水SiO₂@PDMS涂层合成原理

3 实验过程

3.1 实验试剂及耗材

聚二甲基硅氧烷(道康宁184), 疏水纳米 SiO_2 粒子、正己烷、去离子水、载玻片、50 mL容量瓶、100 mL烧杯、一次性胶头滴管、表面皿、称量纸、镊子、药匙、洗耳球等。

3.2 实验仪器

超声清洗机、烘箱、分析天平、可控斜台、接触角仪、金属镀膜仪、扫描电镜。

3.3 仿生超疏水功能材料制备

如图3所示, 实验利用PDMS作粘连层, 将稀释后的PDMS预聚物(含固化剂)覆盖于玻璃片表面, 之后均匀覆盖一层疏水 SiO_2 , 通过加热使PDMS固化, 实现超疏水 SiO_2 @PDMS涂层的制备。首先, 配制PDMS稀释液(5 g PDMS前驱体+0.5 g固化剂+ 50 mL正己烷), 取20 mL稀释液于表面皿中, 将洁净玻璃片置于PDMS稀释液中约10 s, 取出静置约60 s, 再将其放置于装有大量疏水 SiO_2 粉末的表面皿内。使 SiO_2 粉末完全包埋玻璃片, 缓慢匀速摇晃表面皿约60 s(此时应盖好盖子防止粉末飞出)。再将表面皿整体放置于烘箱 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理2 h, 随后取出样品, 用洗耳球或水流吹/洗掉表面粘连不牢固的 SiO_2 颗粒, 即可得到超疏水样品。

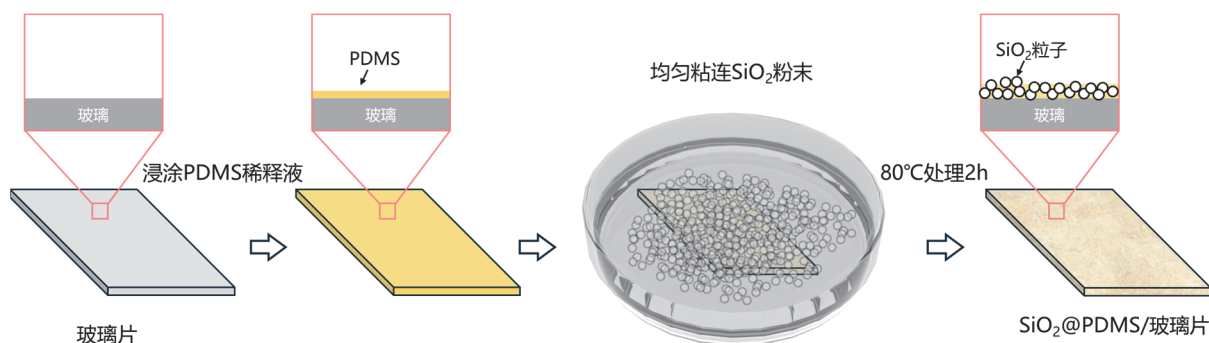


图3 超疏水 SiO_2 @PDMS的制备流程

3.4 仿生超疏水功能材料表征

3.4.1 仿生超疏水功能材料的浸润性表征

1) 仿生超疏水功能材料接触角值测量(图4)。

a. 开机, 放置待测样品: 接通接触角仪器电源, 待仪器启动后, 进入待机状态后, 将样品放置在样品台上(样品需保持水平);

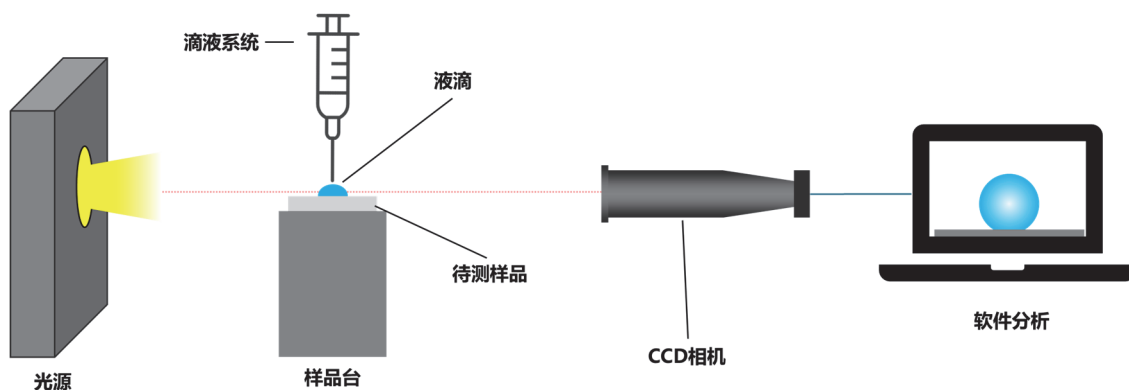


图4 接触角仪测试原理

- b. 注液：注射单元采用高精度注射泵进液，将2 μL 液滴(去离子水)加到待测样品表面；
- c. 调整仪器参数：调节光源以及CCD的角度和焦距，得到清晰的液滴图像；
- d. 数据测量：通过分析软件对液滴形态进行精确拟合，即可得到液滴在样品表面的接触角；
- e. 数据记录与分析：样品在5个不同位置测量接触角值，记录数据、计算平均值和标准偏差(表1)。

表1 接触角测量

样品	位置1	位置2	位置3	位置4	位置5	平均值	标准偏差
玻璃							
纯PDMS							
SiO ₂ @PDMS							

- 2) 仿生超疏水功能材料滚动角值测量。
 - a. 放置待测样品：将样品固定在可变倾斜角的试验台上；
 - b. 数据测试：使用移液枪在样品表面放置1个5 μL 的液滴。从0°(台面与地面平行)开始缓慢调节试验台倾斜角度，直至液滴开始滚动，记录此时台面与地面之间的夹角；
 - c. 数据记录与分析：样品在5个位置测量滚动角值，记录数据、计算平均值和标准偏差(表2)。

表2 滚动角测量

样品	位置1	位置2	位置3	位置4	位置5	平均值	标准偏差
玻璃							
纯PDMS							
SiO ₂ @PDMS							

3.4.2 仿生超疏水功能材料结构表征

- a. 准备样品：充分干燥样品，将需要测试的样品切割成适当大小(小于1 cm^2)，并进行必要的处理(如金属镀膜等)，用导电胶将待测样品粘贴于电镜样品台上；
- b. 进样：根据仪器使用说明，将样品台转移至电镜真空舱室；
- c. 调整仪器参数：根据样品的特性和测试需求，调整扫描电镜的加速电压、放大倍数、工作距离等参数；
- d. 样品观测：选择合适的放大倍数，开始对感兴趣的区域进行扫描，获取高分辨率的图像；
- e. 分析结果：根据扫描电镜获得的图像，进行相关的分析和研究。

3.4.3 数据处理

- a. 绘制洁净玻璃，纯PDMS涂层及SiO₂@PDMS涂层的接触角柱状图；
- b. 绘制洁净玻璃，纯PDMS涂层及SiO₂@PDMS涂层的滚动角柱状图；
- c. 根据扫描电镜图像分析洁净玻璃、纯PDMS涂层及SiO₂@PDMS涂层的微纳米结构特征；
- e. 通过分析洁净玻璃、纯PDMS涂层及SiO₂@PDMS涂层的接触角及表面微观结构差异总结SiO₂@PDMS涂层的超疏水机理。

3.4.4 实验注意事项

- a. 疏水纳米SiO₂粒子在取用时需在通风橱内操作，避免吸入；
- b. PDMS预聚物和固化剂在稀释前需充分混合；
- c. 粘连SiO₂过程中需使样品处于被SiO₂粉末包埋的状态，为避免SiO₂粉末飞出，应盖好表面皿盖子，并在通风橱内进行相关操作；

- d. 接触角测试过程中, 为了避免重力影响, 应用2 μL 液滴进行测试。为了避免水滴挥发影响测试结果, 滴液后尽快调好图像清晰度并拍照, 再通过该照片测量接触角;
- e. 滚动角测试过程中倾角变化幅度不能太快(最好不超过1 $(^\circ)\cdot\text{s}^{-1}$);
- f. 确保测试环境稳定, 并在干燥、清洁、无振动的环境中正确使用;
- g. 进行电镜测试时, 样品需充分干燥, 固定样品时要将其用导电胶牢固粘附在电镜样品台。可在进样前使用洗耳球轻吹样品表面除去污染物并确保样品粘附牢固, 防止测试过程中滑落;
- h. 由于PDMS及SiO₂导电性差, 电镜测试前需对样品进行金属镀膜处理。

4 思考题

- a. 请查阅文献并结合本实验内容, 总结SiO₂@PDMS表面超疏水机制。
- b. 除了本实验介绍的方法外, 超疏水表面材料的合成和制备还有哪些方法?
- c. 超疏水表面材料有哪些应用?
- d. 调研自然界中具有超疏水性质的生物实例, 分析其超疏水性质与生存环境或习性之间的关系。

5 实验安排与教学建议

本实验定位于化学拔尖与化学强基专业高年级本科生, 教学形式安排为大三本科生“创新化学”实验课程。实验分为研究背景与课程思政环节介绍、仿生超疏水功能材料的合成、超疏水功能材料的浸润性表征、超疏水功能材料的结构表征、数据处理与结果分析及实验报告撰写几方面开展, 共8学时。

5.1 实验安排

实验课时说明: 仿生超疏水功能材料的合成, 需要4学时; 仿生超疏水功能材料的浸润性表征需要2学时; 仿生超疏水功能材料的结构表征需要2学时。建议教学过程如表3所示。

表3 课程进程安排表

课程安排	完成内容	时间安排
前期准备	检索文献	开课前一周
实验方案设计	预习实验内容, 设计实验方案	开课前一周
实验过程	仿生超疏水功能材料的合成	4学时
	仿生超疏水功能材料的浸润性表征	2学时
	仿生超疏水功能材料的结构表征	2学时
提交实验报告	整理实验数据, 撰写实验报告	课程结束后一周

5.2 教学评价与教学效果反馈

学生可以通过课堂教学、教学微信群、问卷星、教学评课系统等对整个教学过程进行评价与优化。针对学生反馈的共性问题, 进行针对性指导和课程优化, 引导学生阅读有关仿生超疏水功能材料有关的前沿文献以及相关仪器测试技术, 使学生了解仿生浸润性基本原理、自然界中具有超疏水性质的生物实例, 激发学习兴趣、增加学生的知识面。教学效果主要通过学生的预习报告、实验过程操作规范、浸润性测试与结构表征、实验报告的完成度与撰写质量等方面进行反馈与判断。

6 结语

浸润性作为材料表面最基本的物化特性之一, 是化学、材料科学、物理学、生物学等多学科交

叉的前沿领域，具有重要的理论和应用价值。本实验课程不仅涵盖了超疏水浸润性的基础知识，能够帮助学生深入理解超疏水现象的原理，建立合成化学知识框架；而且强调了实验技能和创新思维的培养，培养学生系统仿生超疏水材料的合成方法和表征手段，让学生掌握通过仿生学原理设计和制备新型超疏水材料的方法。同时，课程将介绍仿生超疏水材料在各个行业中的应用前景，如航空航天、纺织品、集成电路、医疗器械、建筑材料、油水分离等，这有助于拓宽学生研究视野，激发学习的主动性和创造性，培养自主学习能力和创新意识，为从事基础化学研究与相关行业工作打下坚实基础。

参 考 文 献

- [1] Xiao, X.; Li, S.; Zhu, X.; Xiao, X.; Zhang, C.; Jiang, F.; Yu, C.; Jiang, L. *Nano Lett.* **2021**, 21, 2117.
- [2] Li, Z.; Cao, M.; Li, P.; Zhao, Y.; Bai, H.; Wu, Y.; Jiang, L. *Matter* **2019**, 1, 661.
- [3] Wang, S.; Liu, K.; Yao, X.; Jiang, L. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 8230.
- [4] Feng, X.; Jiang, L. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 3063.
- [5] Feng, L.; Li, S.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, L.; Zhai, J.; Song, Y.; Liu, B.; Jiang, L.; Zhu, D. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1857.
- [6] 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [7] Wang, S.; Jiang, L. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3423.
- [8] Liu, K.; Yao, X.; Jiang, L. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3240.
- [9] Wang, D.; Sun, Q.; Hokkanen, M.-J.; Zhang, C.; Lin, F.; Liu, Q.; Zhu, S.; Zhou, T.; Chang, Q.; He, B.; *et al. Nature* **2020**, 582, 55.