

文章编号:1006-3471(2001)04-0413-08

光诱导纳米二氧化钛超亲水薄膜 SPM 图像分析和氧空位浓度理论探讨

曾人杰*,林仲华,方智敏

(厦门大学化学化工学院材料科学与工程系,化学系,物理化学研究所,
固体表面物理化学国家重点实验室,福建 厦门 361005)

摘要: 选用典型的二氧化钛纳米超亲水薄膜,用扫描探针显微镜(SPM)和电化学测试系统进行一般性的表征.着重运用固体化学和纳米力学的原理,对 SPM 图像、氧空位浓度和超亲水性的机理进行理论分析;进一步解释了作者于 1999 年底提出的,与润湿性能有关的二氧化钛缺陷生成反应方程、潜适表面物理模型、两憎(amphiphobic)表面概念和材料表面设计问题.

关键词: 缺陷反应方程;物理模型;两憎;表面设计

中图分类号: O 644.15; TM 914.4; O 646

文献标识码: A

1972 年 Fujishima 等报道了光诱导水在二氧化钛电极上迅速铺展的现象^[1],这在当时曾促进了用作太阳能电池的二氧化钛和其他半导体材料的研究,工作集中在改进能量转换的光电化学或与光诱导有关的反应效率^[2].1997 和 1998 年, Fujishima 等又分别报导了紫外光诱导二氧化钛薄膜产生高度两亲表面^[2,3],初步阐述了产生这种独特两亲表面的机理^[2],促使这一问题转向表面润湿性的研究,并且大部分工作仍与光诱导的反应有关,但两文皆未提及薄膜和测试样品的制备细节.张彭义等认为,可将此两文可看作一个与光诱导有关的多相反应新时代的标志^[4].最近,我国学者陆续报道制备二氧化钛超亲水薄膜的具体工艺^[5~7],并拟进一步探讨此种样品的 SPM 表征及其分析结果,进而对超亲水机理作深入的探讨.本研究选用典型的二氧化钛纳米超亲水薄膜、典型的 SPM 图像和一般的电化学测试系统表征结果,着重从理论上分析薄膜氧空位浓度的成因及其影响因素;进一步阐述了作者于 1999 年底提出的超亲水或两憎表面的形成机理,以及涉及纳米力学的表面设计问题.

1 实验

1.1 超亲水薄膜的准备

改进溶胶-凝胶法工艺^[5]:体积比为无水乙醇(9.5%以上,分析纯,上海振兴化工厂) 钛

收稿日期:2001-06-15,修订日期:2001-08-27

* 通讯联系人

基金项目:教育部留学归国人员科研基金(1997-436),厦门大学科研基金(Y07002)资助项目

酸丁酯(98%,化学纯,上海金山县兴塔化工厂) 三乙醇胺(78%以上,分析纯,上海振兴化工厂) 蒸馏水=12 3 1 1.将钛酸丁酯在搅拌时滴入无水乙醇,再搅拌 15 min;然后边搅拌边滴入三乙醇胺,又搅拌 5 min;最后在搅拌条件下滴入蒸馏水,继续搅拌 1 h 后,在室温下静置备用.

用浸渍-提拉法(浸渍 10 min,自制的提拉设备,样品上、下的提拉速度为 $3.0 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$) 在洁净的载玻片或石英玻璃片上涂二氧化钛薄膜.每层涂后在 373 K 下烘干 5 min,取出自然冷却,再涂下一层.将 5 次涂层后的玻璃片置于炉中,18 min 内从室温升到 633 K,恒温约 45 min;再升温至 723 K,恒温约 45 min;断电后自然冷至室温.用紫外灯(30 W,主波长 $2.54 \times 10^{-7} \text{ m}$,上海海联荧光灯厂)照射在自然条件下存放了 2 周的载玻片涂膜样品,用接触角仪(JY-82 型,承德试验机厂)于室温(301.6 K)下测量薄膜对水接触角随紫外光照时间的变化.

1.2 薄膜的表征

用上述紫外灯对石英玻璃涂膜样品照射 2 h 后,使用 SPM(Digital Instruments,USA),配置 NanoScope a 控制器,采用多模式 AFM(atomic force microscope)和 $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ 扫描器,对薄膜表面形貌和摩擦力进行表征.获得三种不同模式的 SPM 图像:即 AFM 轻敲模式(tapping mode)、AFM 接触模式(contact mode)和横向力显微镜(LFM).用电化学测量系统(CHI,USA)测量预先经紫外光充分辐照后的薄膜在室温下的交流阻抗,进而做出其 Mott-Schottky 图,经换算得薄膜的氧空位浓度为 $2.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ 左右.

2 结果与讨论

2.1 溶胶和薄膜的制备原理及超亲水性能

由溶胶-凝胶法制得淡黄色透明二氧化钛溶胶.静置一个月后,肉眼仍观察不到底部混浊或沉淀的现象.三乙醇胺略带碱性,可抑制钛酸丁酯与醇的脱酯反应,防止产物过分胶连而导致凝胶化,因而可获得纳米尺寸颗粒的二氧化钛悬浊液,使制得的溶胶十分稳定.

制得的薄膜样品表观上均匀透明.因在提拉过程中,样品时有微小摆动,导致个别样品件表面上出现肉眼可观察到的干涉条纹.

薄膜经紫外光照射 1 h,其与水的接触角从 38° 降低到 5° 以下;照射 1.5 h 左右,接触角便降至几乎为 0° .在暗室放置几天后,可观察到薄膜表面亲水性明显变差.

实验观察到,刚从炉中取出的样品冷却到室温,当水滴接触到其表面时也会立即铺展开来,已表现出高度的亲水特性,而且此效应不依赖光诱导;此样品在室内自然条件存放 1 周后,与水的接触角变大,以至于必须借助光诱导才能再次表现出超亲水性;并且光诱导超亲水表面效应会随着样品存放时间的增长而逐渐减弱.

2.2 薄膜的 SPM 图像分析

由 AFM 轻敲模式获得的薄膜显微图像(图 1)表明,薄膜的颗粒尺寸分布较窄,颗粒直径约 20~30 nm;单个颗粒基本上均匀并独立分布,未观察到明显的团聚现象和烧结迹象;颗粒排列较致密,纳米级孔隙分布其间.图 1 显示的纳米颗粒尺寸、团聚和粘结等情况,和上述观察到的溶胶稳定性相符.与脉冲激光沉积法制得的二氧化钛薄膜^[8]相比,本研究用溶胶-凝胶法所获得的薄膜,颗粒尺寸小得多,排列更紧密,因而表面更平整.

紫外光辐照之前的薄膜 AFM 接触模式图和 LFM 图大致相同,说明此时薄膜表面的微观形貌与摩擦力大小相对应,表面各处对水的润湿性能均匀^[2];经足量的紫外光照射后,两种图像明显不一致,可见,紫外光照导致二氧化钛薄膜表面润湿情况发生改变,这与 Fujishima 等的解释相吻合^[2]. Fujishima 等是在紫外光辐照二氧化钛单晶表面后获得摩擦力显微镜(FFM)照片的,其结果如图2所示^[2].我们在二氧化钛多晶薄膜(以及二氧化钛和二氧化硅复合多晶薄膜,有关结果即将发表)中,仅观察到 AFM 接触模式和 LFM 图像中混乱的黑白相间条纹,并未能看到如图2所示的有规则的黑白相间图案.用浸渍-提拉法涂膜,会因提拉时样品的微小摆动而造成薄膜表面不平坦.此外,即使是在高温下小心烧结过的晶粒排列十分紧密的多晶薄膜,由于晶界处稍微下凹^[9],也会造成薄膜表面的起伏.本研究所采用的热处理最高温度仅 723 K、恒温约 45 min,不足以造成薄膜中纳米颗粒的烧结和致密化^[9].在颗粒与颗粒交界处,纳米颗粒多晶薄膜表面会有比单晶薄膜有更大的起伏,此与图1所示的薄膜表面形貌相符.单晶的 SPM 图像和纳米颗粒薄膜的不同,这可能是前者表面比后者平坦得多.

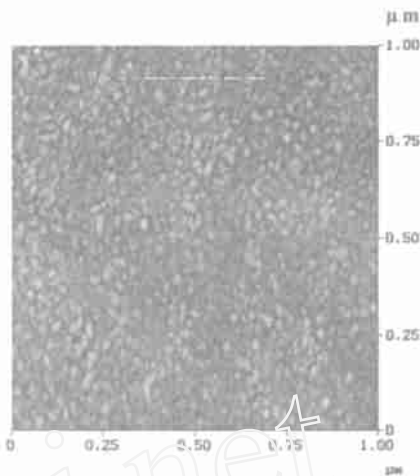


图1 二氧化钛薄膜摩擦力显微镜轻敲模式的 SPM 图像

Fig. 1 SPM image obtained by AFM tapping mode on the surface of the titania film

2.3 二氧化钛氧空位浓度的理论分析

对非化学计量二氧化钛中氧空位浓度的缺陷化学问题,有关半导体、半导体电化学、光电化学和无机固体化学等的文献^[9~12]已有详尽理论分析,而本研究的电化学测量系统结果证实,光照后二氧化钛薄膜的氧空位浓度,在一定条件下(如图1所示的薄膜,纳米颗粒紧密排列、中间几乎无空隙、又具多层结构)是可测定的,且在室温下其数值不低.

具体来说,二氧化钛是一种阴离子空位型的非化学计量化合物,化学式为 TiO_{2-x} ;晶体中氧空位浓度的范围较大, x 值可在(0,2)区间连续变化^[9,10].按 Kroger-Vink 符号^[9,10],其缺陷生成反应式可写成^[9,10,14]



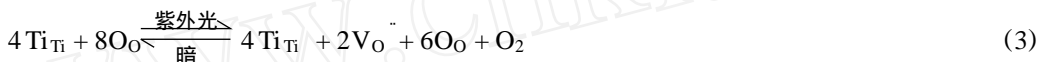
式中 O_O 表示处在氧亚晶格正常位置上的氧, e^- 代表准自由电子(quasi-free electron), $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ 的上标($\bullet\bullet$)表示2个正电荷(电子空穴),其中的 V_O 代表中性的氧空位.此过程可描述为:氧以气态逸出,为保持位置关系和质量平衡,晶体中产生氧空位,其正电荷由准自由电子平衡,以保持整块材料的电中性^[9~11].准自由电子即指一个电子从属于氧空位这一类缺陷,而又不专属于某一个氧空位.每个带正电的氧空位捕获2个准自由电子,形成 F 色心^[10,11].二氧化钛通过准自由电子导电而成为 N 型半导体^[10].从式(1)很容易看出, $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ 浓度受气氛中氧分压值的影响很大.

从固溶体的角度看,非化学计量二氧化钛又可认为是 Ti_2O_3 的 +3 价钛离子置换 TiO_2 中的 +4 价钛离子所造成的固溶体^[9,10], Ti^{3+} 占据了二氧化钛中正常的 Ti^{4+} 位置而形成 Ti_{Ti} , 同时造成组分缺陷氧空位 V_{O} , 其固溶反应式如下所示^[9,10,14]



式中 Ti_{Ti} 代表 Ti^{3+} 占据正常格点处 Ti^{4+} 的位置, 上标 () 表示此点缺陷带 1 个负电荷. 缺陷化学理论指出, 用上述两个途径来描述非化学计量化合物, 实际上是等效的^[9~11].

一般情况下, 二氧化钛中的 Ti_{Ti} 和 V_{O} 缺陷浓度是不高的^[9,10]. 二氧化钛的禁带宽度为 $5.1 \times 10^{-19} \text{ J}$ (3.2 eV) 左右^[15], 当它受到波长小于 387.5 nm 的紫外光照射时, 价带上的电子跃迁到导带上, 使二氧化钛表面处的 Ti^{4+} 转变为 Ti^{3+} , 造成带 1 个负电荷的点缺陷 Ti_{Ti} , 与同时形成的氧空位 V_{O} 一起, 保持了整个晶体的位置关系和电中性平衡, 由此, 紫外光照大大地提高了二氧化钛表面处的 Ti_{Ti} 和 V_{O} 浓度^[2,3]. 本文作者认为, 光致二氧化钛缺陷反应只能写为以下形式^[10,13,14]



式中 Ti_{Ti} 代表处于正常晶格结点处的 Ti^{4+} . Ti_{Ti} 可写成 $\text{Ti}_i + e^-$, 所以式 (3) 和式 (1) 实质上是相同的^[10,13,14]. 但式 (1) 乃是说明在自然条件下, 非化学计量二氧化钛中氧空位和准自由电子的产生, 并可运用质量作用定律来分析气氛中氧分压对缺陷浓度的影响; 而式 (3) 则是说明紫外光照产生额外的氧空位和额外的准自由电子情况. Fujishima 等测得, 存放于暗处 2 个月的纳米二氧化钛薄膜与水的接触角为 $72^\circ \pm 1^\circ$ ^[42], 基本上表现出亲油的性质. 金红石结构的二氧化钛内部 Ti^{4+} 的配位数为 6, O^{2-} 的配位数是 3; 然而在表面处, Ti^{4+} 的配位数变为 5, O^{2-} 为 2^[2]. 表面处的 Ti^{4+} 和 O^{2-} 处于较高的能量状态, 活性较大. 光诱导产生额外的氧空位 V_{O} 据认为是处于表面 2 配位的“桥”位置^[2], 带正电的 V_{O} 化学吸附 OH^- , 进而通过氢键吸附水分子, 导致亲水性^[2,16~18], 并造成紫外光照后二氧化钛薄膜 SPM 的 AFM 和 LFM 图像不一致. 二氧化钛薄膜在暗室存放几天后, 式 (3) 平衡向左方移动, V_{O} 浓度变小, 表面又恢复初始亲油的状态. 式 (3) 伴有电子的转移和氧化态的变化, 作者认为, 这是此种薄膜具有光诱导杀菌和降解有机物功效的原因, 而这种功效已有不少文献报道^[4,5,15,19]. 二氧化钛薄膜经紫外光照后, 与水的接触角明显下降, 也与其能降解薄膜表面可能的有机污物有关. 若把细菌或有机物归入系统, 式 (3) 显然描述的是一个与光诱导有关的多相反应.

缺陷浓度对温度极其敏感, 可由下式看出^[9,10,14]

$$n/N = \exp(-G/2kT) \quad (4)$$

式中 n/N 是某种缺陷 (例如 V_{O}) 数与其亚晶格 (例如 O^{2-} 的亚晶格) 上正常的格点数之比 (格位浓度), G 为该缺陷形成吉布斯自由能, T 为温度. 如式, n/N 随 T 升高而迅速增大. 本实验样品在 723 K 下处理时, 样品中的 n/N 会较大. 当温度从 723 K 较快地降到室温, 由于气氛中的氧溶解到固相而薄膜内部的氧空位扩散到表面有困难而未能互相中和, 样品仍能保持在较高温度下的高 n/N 状态, 以至在实验中可观察到新鲜表面不依赖光催化的超亲水特性. 由式 (3) 和式 (4) 可推知, 如果在还原气氛、高温下处理并淬冷下来的样品, 其 V_{O} 的浓度将较

高,初始的超亲水性能会很好(我们在另一个研究中已观察到这个现象,论文待发表).新鲜的固体表面由于其质点受力不平衡,具有较高的比表面能和较大的表面力^[9],长期暴露于空气中后,表面的氧空位会逐渐地被空气中的氧气中和,表面会吸附其他气体、灰尘和有机污物等,也能导致亲水性下降,以至于光诱导表面超亲水效应会随存放时间而逐渐减弱. Fujishima 等在单晶和多晶的样品中也观察到这一现象^[2],但本研究所获取的纳米颗粒薄膜似与多晶样品仍有区别.至于表面的氧空位会逐渐被空气中的氧气中和及因吸附而引起的污染问题,则可由多种途径解决.例如做成多孔薄膜,所形成的微孔能蓄存一定量的水,对亲水性有利;又能把表面处的氧空位和空气中的氧及其他污染源隔离开,防止表面超亲水性“钝化”!^[6]

2.4 材料的超亲水或两憎表面形成机理分析

图2为 Fujishima 等报道的紫外光辐照后二氧化钛单晶表面 FFM 图像^[2].本文作者认为,图2可以简化为图3的表面微观结构物理模型^[10,13,14],矩形白色亲水微畴尺寸在 30~80 nm 之间^[2],与黑色亲油微区形成了表面纳米复合结构,并且这种结构模型不局限在紫外光照条

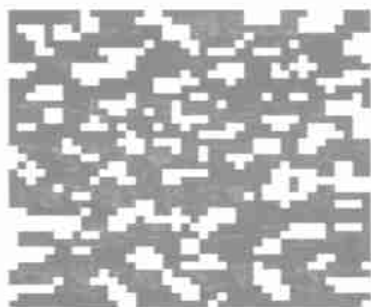


图2 1998年 Fujishima 等发表的紫外光辐照后二氧化钛单晶(110)面 FFM 显微图像(原图经扫描后放大)^[2]

Fig. 2 The FFM image of titania (100) Surface after UV illumination reported by Fujishima et al in 1998 (scanned and enlarged from the original graph)^[2]

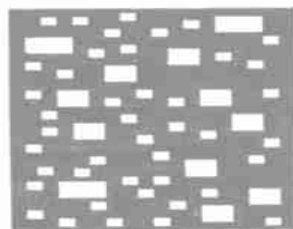


图3 普适的亲水或两亲、两憎表面形成的物理模型^[10,13,14].矩形白色亲水微畴与黑色亲油微区形成纳米复合结构

Fig. 3 The universal tentative physical mode of surface nano-sized composite structure for formation of hydrophilic, amphiphilic or amphiphobic surface^[10,13,14]

Bright: the nano-sized hydrophilic domains with a regular rectangular shape;
Dark: the oleophilic nano-sized areas

件和二氧化钛及其单晶材料.当一滴油或水落到此种表面的瞬间,由于重力的作用,它会同时接触到许多亲水(憎油)微畴和亲油(憎水)微区,因而将在接触面处同时受到吸附和排斥2种力的作用.这相互竞争的2种力综合作用的结果,会使材料表面在不同的条件下于宏观上表现出4种可能的特性:亲水(hydrophilic)或憎油(oleophobic)、亲油(oleophilic)或憎水(hydrophobic)、两亲和两憎.

作者认为^[10,13,14],如将图3中的白色矩形亲水(憎油)微畴和黑色亲油(憎水)微区的面积

和分布控制在合适的范围,便可造成超亲水或两憎表面.这可能是材料超亲水或两憎表面的研究于最近或稍早一些时候取得突破的关键之所在.可以运用纳米力学的基本原理计算出^[10,13,14],为了某一特定表面(例如超亲水或两憎)性能的需要而设计的,表面亲水微畴和亲油微区的最佳尺寸和分布.再者,也可利用表面处无机-有机的化学键合或组装、无机-有机材料在纳米尺度上的复合等技术,来实现表面特定结构的设计,我们已在这一领域取得了突破.此外,从上述的2种相互对抗力综合作用造成两亲表面或亲水表面来看,两亲表面由于要兼顾憎水排斥力,其亲水性能应不如单纯的亲水表面^[10].这一推想已被实验所证实,并且很可能是工业实用的自清洁玻璃研究集中在超亲水薄膜,而不太注意两亲表面的缘故^[10,19].

除上述从温度、气氛和冷却速度等从热力学和动力学角度考虑外,掺杂既可引入额外的、与光照无关的固定氧空位,有利于超亲水性能,又可造成杂质能级,使光响应波长从紫外光向可见光方向移动^[9-12],这对实用超亲水表面膜(如抗雾、自清洁薄膜^[10])的研制,有很重要的意义.除了单纯通过改变表面张力大小的途径外,还可以利用改变表面张力和表面接触面积大小的方法(例如使材料具有仿荷花瓣的表面结构^[10,13]),来实现表面的特殊润湿性质.总之,材料超亲水以及两憎表面课题的研究有着宽阔的空间,成功的研究不仅可为固体表面物理化学引入新概念,同时还可能产生巨大的经济效益.

附带指出,图3物理模型、“两憎”概念及其单词(amphiphobic)自作者于1999年底提出后,经过不断反复论证,至今已看到了对此观点强有力的理论支持^[20]和研究突破^[21],甚至是商品化的进展.

注:如2001年2月27日,英国皮尔金顿公司(Pilkington plc)在其Web址(www.pilkington.com.uk)上宣布制成超亲水、自清洁平板玻璃(商品名Pilkington ActivTM);2001年2月起,日本两憎涂液已商品化,中间商E-mail: tmtdio@ipc.shizuoka.ac.jp.

作者感谢张林春制备溶胶和薄膜,余家国、林国良、毛秉伟、田中群和陈朝有益的讨论,汤徽、黄怀国、丁正新和潘家鸿的仪器测试和制图.

Analyses on SPM Images and Theoretical Investigations on Oxygen Vacancy Concentration of Light-induced Nanostructured Titania Super Hydrophilic Films

ZENG Ren-jie^{*}, LIN Zhong-hua, FANG Zhi-min

(Inst. of Chem. and Chem. Engin., Inst. of Phys. Chem., State Key Lab. for
Phys. Chem. of Solid Surfaces, Xiamen Univ., Fujian, Xiamen 361005, China)

Abstract: A typical nanostructured titania super hydrophilic film was chosen for general characterization employing a Scanning Probe Microscope (SPM) and an electrochemical measurement system. Following from the principles of the solid state chemistry and nanomechanics, intensive

theoretical. analyses on the SPM images, the oxygen vacancy concentrations and the mechanism of the super hydrophilicity were made; further illuminations on a reaction equation of titania defect formation, a tentative universal surface physical mode for the wet-ability, a concept, amphiphobicity, and surface design were carried out after the author's previous introduction and proposal in the end of 1999.

Key words: Defect reaction equation, Physical mode, Amphiphobic, Surface design

References:

- [1] Fujishima A, Hashimoto K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238:37 ~ 38.
- [2] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Photogeneration of highly amphiphilic TiO_2 surfaces[J]. *Adv. Mater.*, 1998, 10(2):135 ~ 138.
- [3] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces[J]. *Nature*, 1997, 388:431 ~ 432.
- [4] Zhang Penyi, Yu Gang, Jiang Zhanpeng. Review of semiconductor photocatalyst and its modification[J]. *Advances in Environmental Science*, 1997, 5(3):1 ~ 9 (in Chinese).
- [5] Zhao Q, Yu J, Zhao X. Preparation of TiO_2 coating on glass substrates by sol-gel processing and its photocatalytic properties[J]. *Glass*, 1999, 26(2):4 ~ 7 (in Chinese).
- [6] Yu J., Zhao X., Du J., Chen W. Preparation, microstructure and photocatalytic activity of the TiO_2 anatase coating by sol-gel processing[J]. *Sol-Gel Science*, 2000, 17:163 ~ 171.
- [7] Liu Ping, Ling Lan, Ling Huaxiang, Fu Xiazhi. Preparation of the photocatalytic antifogging membrane and its hydrophilic property[J]. *Chem. J. Chinese Universities*, 2000, 21(3):462 ~ 465 (in Chinese).
- [8] Fu Zhengwen, Kong Jilie, Qing Qizong, et al. Electrochemical behavior of TiO_2 film electrodes prepared by pulsed laser deposition[J]. *Chinese Science: B*, 1999, 29(6):548 ~ 552 (in Chinese).
- [9] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. Introduction to Ceramics[M]. 2nd edn., New York: John Wiley & Sons, 1976:125 ~ 162.
- [10] Zeng Renjie. The Chemistry of Inorganic Materials[M]. Xiamen: Xiamen Univ. Press, 2001:140 ~ 241 (in Chinese).
- [11] West A R. Solid State Chemistry and its Application[M], Singapore and Chichester etc.: John Wiley & Sons, 1987: 318 ~ 373.
- [12] Xue YL. Foundations of Oxide and Compound Semiconductors(M) Xi'an: The Press of Xi'an: University of Electronics Science and Technology, 1991:212 ~ 221 (in Chinese).
- [13] Zeng Renjie, Zhang Linchun, Lin Zhonghua, Fang Zhimin, Pan Qi, et al. Preparation, characterisation and mechanism of nanometer TiO_2 highly hydrophilic films[C]. Proceeding of Chinese Chemistry Society Conference 2000, Vol. 2, Beijing, 2000:687 ~ 688 (in Chinese).
- [14] Zeng Renjie, Zhang Linchun, Lin Zhonghua, Fang Zhimin, et al. Preparation, morphology, wettability and mechanism of nanometer titania films[C]. *Sup. International J. Mater. Product Tech. Switzerland: Inder science*, 2001.

- [15] Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. TiO_2 Photocatalysis Fundamentals and Applications[M]. Japan: Koyo Printing Co. Ltd., 1999:1~176.
- [16] Hugenschmidt M B, Camble L, Campbell C T. The interaction H_2O with a TiO_2 (110) surface[J]. Surf. Sci., 1994, 302:329~340.
- [17] Henderson M A. Structural sensitivity in the dissociation of water on TiO_2 single-crystal surfaces[J]. Langmuir, 1996, 12:5 093~5 098.
- [18] Henderson M A. An HREELS and TPD study of water on TiO_2 (110): the extent of molecular versus dissociate adsorption[J]. Surf. Sci., 1996, 355:151~156.
- [19] Yu J, Zhao X. Principles of heterogeneous photocatalysis on semiconductors and its application in environmental protection[J]. J. Wuhan Univ. Technology, 2000, 22 (4):12~15 (in Chinese).
- [20] Jiang Li. The design, preparation and development of binary synergy nanometer interface materials[C]. Proceeding of 2000 ' National Conference on Photocatalysis (NCP-2000), Fuzhou:2000. 10. 8. 17~18 (in Chinese).
- [21] Li H J, Wang X B, Song Y L, Liu Q S, Li Q S, Jiang L, Zhu D B. Super-"amphiphobic" aligned carbon nanotube films. Angewandte[J]. Chemie- International Edition, 2001, 40 (9):1743~1746.