

超疏水氧化铜薄膜的制备及表征

刘红芹¹, 徐文国¹, 王彦斌², 卢士香¹

(1. 北京理工大学理学院物理化学中心, 北京 100081; 2. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100123)

摘要: 采用氧化-脱水法在铜表面制备出具有新的阶层结构的 CuO 薄膜, 用全氟辛基三氯甲硅烷($C_8H_{17}Cl_3Si$, FOTMS)对其进行表面修饰; 利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射光谱(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)和接触角测量等对超疏水表面的结构、形貌、表面元素组成与润湿等性能进行了表征和分析。结果表明, 由 CuO 纳米管及纳米花组成的独特阶层结构和低表面能的有机结合使得铜表面具有超疏水性, 接触角达 156.3° , 滑动角为 2° 。

关键词: 氧化铜薄膜; 阶层结构; 超疏水表面

中图分类号: TG178

文献标识码: A

文章编号: 1005-748X(2010)02-0107-04

Fabrication and Characterization of Stable Super Hydrophobic Cupric Oxide Films

LIU Hong-qin¹, XU Wen-guo¹, WANG Yan-bin², LU Shi-xiang¹

(1. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123, China)

Abstract: Cupric oxide films with a new hierarchical architecture consisting of nanowires and nanoflowers were fabricated on copper substrate via an oxidation-dehydration process. Stable superhydrophobic CuO surface was obtained by modifying CuO films with perfluorooctyltrichlorosilane. The surface morphology and composition were studied using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), respectively. The results show that the modified CuO films exhibited the superhydrophobicity with a water contact angle (CA) of about 156.3° , as well as a small sliding angle (SA) of about 2° . The special hierarchical structure, along with the low surface energy leads to high superhydrophobicity of the surface.

Key words: CuO film; hierarchical architecture; superhydrophobic surface

与水的接触角大于 150° 的超疏水表面不仅具有自清洁功能, 还具有防电流传导、防腐蚀、防水、防雾、防霉、防霜冻、防粘附、防污染等功能, 在建筑、服装纺织、液体输送、生物医学、日用品与包装、交通运输工具以及微量分析等领域都具有广泛的应用前景, 因而近年来引起人们的广泛关注^[1-6]。

目前, 常用的金属防腐蚀的方法主要分为三类: 阳极保护、阴极保护和表面的涂料保护。近几年来, 随着对超疏水表面研究的逐渐深入, 人们开始探索利用超疏水表面来实现金属的防腐蚀和自清洁效应。金属材料对水或其它腐蚀性溶液的超疏行为可以大大加强它们的抗腐蚀能力, 延长其在苛刻的腐蚀环境下的使用寿命, 尤其对于海洋船舶工业, 具有

超疏水抗腐蚀能力的材料将会产生非常重要的意义。最近, 金属铜表面的超疏水薄膜已经被成功开发利用为金属基体的缓蚀剂^[7]。

自然界中许多动植物的表面都具有超疏水的性质^[8-10]。荷叶表面的超疏水和自清洁效应最早被人们所熟知, Barthlott 和 Neinhuis 认为这种自清洁的特征是由粗糙表面上微米结构的乳突以及表面蜡状物的存在共同引起的^[11]。江雷研究组进一步研究发现在荷叶表面微米结构的乳突上还存在着纳米结构, 认为微米结构与纳米结构相结合的阶层结构是引起表面强疏水性的根本原因^[1]。通过研究这些天然的超疏水表面形成的内在机理, 目前人们已经报道了许多超疏水表面的制备技术^[12-15]。总的来说低的表面自由能和合适的表面微细结构是固体表面产生超疏水性的两个前提条件^[16, 17]。本工作通过简单并容易控制的氧化-脱水过程, 在铜表面制备了具有新的阶层结构的 CuO 薄膜, 经化学修饰后表

收稿日期: 2009-02-18; 修订日期: 2009-03-25

基金项目: 高等学校学科创新引智计划项目(B07012)

联系人: 刘红芹, 博士研究生, wangyb80120@hotmail.com

现出优异的超疏水性;并用 Cassie-Baxter 理论对其润湿性能进行了分析。

1 试验部分

1.1 试剂

全氟辛基三氯甲硅烷(FOTMS), Sigma-Aldrich, 美国;金属铜(99.9%), 北京有色金属研究总院;无水乙醇(99.5%, AR)、无水甲醇(99.7%, AR)、氢氧化钠($\geq 96\%$, AR)、过硫酸铵($\geq 98\%$, AR), 北京化学试剂公司。

1.2 薄膜的制备

尺寸为 $1.0\text{ cm} \times 1.0\text{ cm} \times 0.01\text{ cm}$ 金属铜试样依次用无水乙醇和蒸馏水超声清洗, 空气中晾干。将试样浸入含有 $4\text{ ml } 10.0\text{ mol/L}$ 氢氧化钠的水溶液、 $2\text{ ml } 1.0\text{ mol/L}$ 过硫酸铵水溶液和 9 ml 蒸馏水的混合液, 恒温 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 20 min 后取出, 蒸馏水清洗, 空气中晾干, 然后将试样放入烘箱中 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热 3 h 后取出, 自然冷却到室温。

用 10.0 mol/L 的氢氧化钠的水溶液中和水解的全氟辛基三氯甲硅烷的甲醇溶液, 使其 pH 值约为 8, 将上述处理过的试样浸入到上述溶液中, 室温下反应 24 h 后取出, 依次用无水乙醇和蒸馏水洗涤, 空气中晾干。

1.3 试样表征

用 Hitachi X650 扫描电子显微镜(SEM)分析观察薄膜表面的微观结构;用 X'Pert PRO MPD X 射线衍射仪(XRD)分析试样物相, 铜靶;用 PHI 5300 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析薄膜表面典型元素的化学状态, 在压力为 10^{-7} Pa 的高真空中采用 $250\text{ W Mg } K\alpha(h\nu=1253.6\text{ eV})$ 靶进行辐照测试, 以污染碳的 C_{1s} 结合能 284.6 eV 作为内标;室温下用 Dataphysics OCA20 接触角测量仪测定薄膜与水的接触角(CA), 水滴体积为 $4.0\text{ }\mu\text{l}$, 每个样品至少取 5 个测量点, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的相组成

图 1 是所得薄膜的 XRD 谱。从中可以看出除了铜基体的衍射峰(标有星号)外, 出现了 3 个新峰, 其相对强度和面间距与 JCPDS 标准卡 No. 45-937 给出的数值基本一致, 可知产物为单斜相 CuO 晶体, 且没有出现 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 Cu_2O 等的杂质峰。

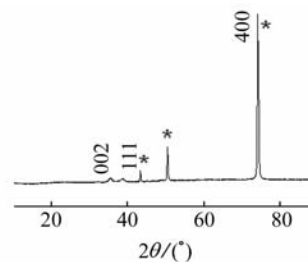
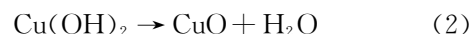
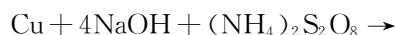


图 1 CuO 薄膜的 XRD 谱

2.2 薄膜的特征元素

由 XPS 谱得到的结果和 XRD 谱是一致的。图 2 给出了所制备薄膜表面修饰前后主要元素的 XPS 谱。薄膜表面上 $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ 的 XPS 谱峰位于 934.8 eV (图 2(a)), 在 $940\sim 946\text{ eV}$ 之间出现的谱峰也归属于 $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$, 此类谱峰只会在 $\text{Cu}(\text{II})$ 化合物中出现^[18,19]。另外, $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$ 的 XPS 谱峰位于 954.8 eV (图 2(a)), 同时在 $960\sim 965\text{ eV}$ 之间出现的谱峰也归属于 $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$ ^[20]。而 O_{1s} 的 XPS 谱峰位于 530.8 eV (图 2(b)), 此结果和文献^[21]的报道是一致的。

CuO 薄膜的形成机理可用以下的氧化-脱水过程来解释^[22,23]:



2.3 薄膜的微观形貌

由图 3(a)、(b)可以看出, 薄膜表面上均匀地生长了一层致密的彼此相连的 CuO 纳米管, 比较有趣

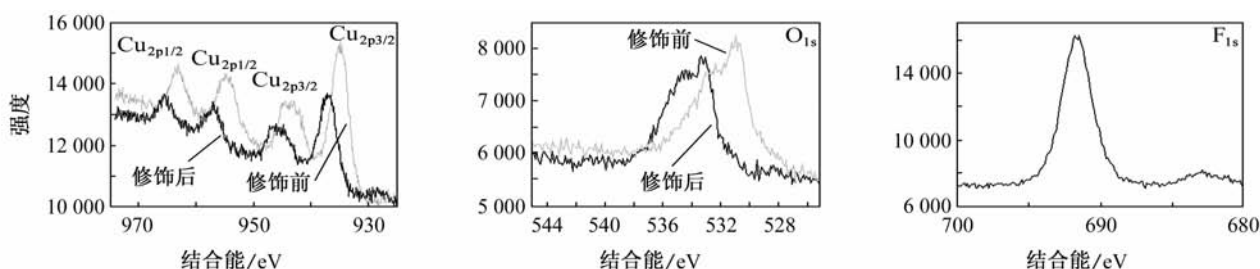


图 2 薄膜表面特征元素的 XPS 谱

的是,CuO 纳米管同时被一层均匀分布的 CuO 纳米花所覆盖。图 3(c)为薄膜表面纳米管的进一步放大,从中可以看出纳米管表面光滑呈弯曲状,且直径在 100~400 nm 之间。由图 3(d)可以看出,每朵 CuO 纳米花由许多彼此紧密镶嵌的、厚约为 20 nm,宽约为 0.5~1 μm 的纳米片组成。因此 CuO 薄膜表面形成独特的微、纳米阶层结构,此结构构成了合适的表面粗糙度,且此阶层结构在某种程度上和荷叶表面的结构有些相似。

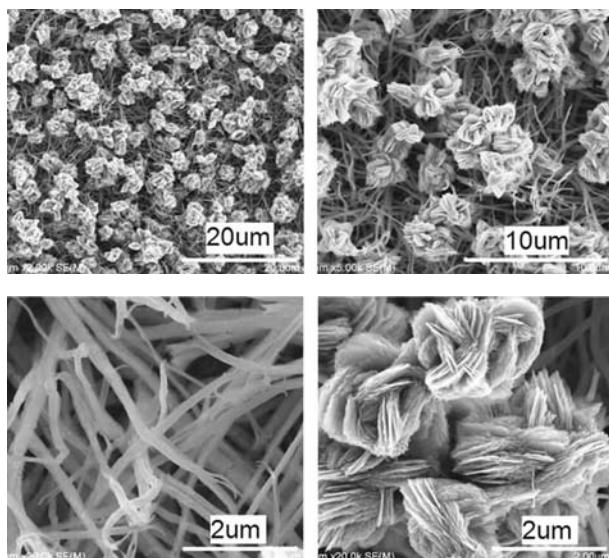


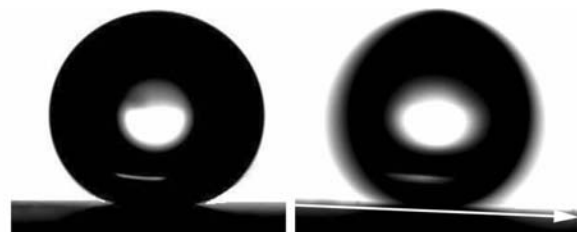
图 3 CuO 薄膜表面的 SEM 形貌

前面已经提到除了表面粗糙度,低的表面自由能也是产生超疏水性的一个前提条件。通常有机硅和含氟化合物是典型的低表面能材料,因此选择 FOTMS 来修饰 CuO 薄膜。经 FOTMS 修饰后,薄膜表面主要元素组成用 XPS 进行了表征。从图 2(c)可以看出 F_{1s} 的谱峰位于 691.5 和 691.8 eV,分别对应于 $-\text{CF}_3$ 和 $-\text{CF}_2$ 。另外从图 2(a)、2(b)可以看到,经 FOTMS 修饰后, Cu_{2p} 和 O_{1s} 的谱峰强度都明显变小,这都表明 FOTMS 已经成功地组装到 CuO 薄膜表面。

2.4 薄膜的润湿性

修饰前的 CuO 薄膜表现出超亲水性,与水的接触角仅为 12° 。通过以前的报道知道,光滑的固体表面上,通过 $-\text{CF}_3$ 的紧密有序排列可以得到最低的固体表面自由能为 6.7 mN/m^2 ,此表面上的接触角最大也只有约 119° ^[24]。然而从图 4 可以看到,修饰后的 CuO 薄膜表现出超疏水性,与水的接触角约为 156.3° (图 4(a)),滑动角约为 2° (图 4(b))。因此从润湿性的巨大变化中可以推断,表面粗糙度和低

表面能的有机结合使得表面表现出超疏水性。另外值得一提的是,在这种超疏水 CuO 薄膜表面上,水珠很不稳定,甚至在表面水平时,水珠都很容易滚落,使得接触角很难测定。



(a) 接触角 (b) 滑动角

图 4 薄膜的平衡静态接触角及滑动角

薄膜具备较大的平衡静态接触角及较小的滑动角,可以用 Cassie-Baxter 方程来解释^[25]:

$$\cos\theta_r = f_1 \cos\theta - f_2 \quad (2)$$

式中: θ_r 和 θ 分别是粗糙表面和光滑表面的表观接触角; f_1 和 f_2 分别代表固/液界面和液/气界面所占的分数($f_1 + f_2 = 1$)。

FOTMS 是疏水材料,具备较大的 θ 值,当薄膜用 FOTMS 修饰后,在 CuO 纳米管和纳米花之间捕获大量空气,同时大大提高 f_2 值,阻止水滴渗入其中。因此根据 Cassie-Baxter 方程, θ_r 值变大,导致薄膜具备超疏水性。

另外,当所制备的薄膜暴露在空气中几个月之后,薄膜与水的接触角几乎无变化,这表明所获得超疏水表面非常稳定。

3 结论

通过氧化-脱水过程和氟化修饰,在铜表面获得了稳定的超疏水 CuO 薄膜,与水的接触角为 156.3° ,滑动角约为 2° 。分析薄膜具备超疏水性的可能原因,薄膜的独特的由纳米管和纳米花组成的微、纳米阶层结构,具备了合适的表面粗糙度,经 FOTMS 修饰后,低表面能又大大降低,两个条件的有机结合使得薄膜具备了超疏水性。

参考文献:

- [1] Zhu Y, Zhang J, Zheng Y, et al. Stable, superhydrophobic, and conductive polyaniline/polystyrene films for corrosive environments[J]. Adv Funct Mater, 2006,16(4):568—574.
- [2] Wu X, Shi G. Production and characterization of stable superhydrophobic surfaces based on copper hydroxide nanoneedles mimicking the legs of water striders[J]. J

- Phys Chem B, 2006, 110(23): 11247—11252.
- [3] Verplanck N, Galopin E, Camart J—C, et al. Reversible electrowetting on superhydrophobic silicon nanowires[J]. Nano Lett, 2007, 7(3): 813—817.
- [4] Zhai L, Berg M C, Cebeci F Cü, et al. Patterned superhydrophobic surfaces: Toward a synthetic mimic of the namib desert beetle[J]. Nano Lett, 2006, 6(6): 1213—1217.
- [5] Coffinier Y, Janel S, Addad A, et al. Preparation of superhydrophobic silicon oxide nanowire surfaces[J]. Langmuir, 2007, 23(4): 1608—1611.
- [6] Bravo J, Zhai L, Wu Z, et al. Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles[J]. Langmuir, 2007, 23(13): 7293—7298.
- [7] Liu T, Chen S, Cheng S, et al. Corrosion behavior of super-hydrophobic surface on copper in seawater[J]. Electrochim, Acta, 2007, 52: 8003—8007.
- [8] Guo Z, Liu W. Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure[J]. Plant Sci, 2007, 172(6): 1103—1112.
- [9] Guo Z, Zhou F, Hao J, et al. “Stick and slide” ferrofluidic droplets on superhydrophobic surfaces[J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(8): 081911—3.
- [10] Wang M F, Raghunathan N, Ziaie B. A nonlithographic top-down electrochemical approach for creating hierarchical (micro-nano) superhydrophobic silicon surfaces[J]. Langmuir, 2007, 23(5): 2300—2303.
- [11] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. Planta, 1997, 202(1): 1—8.
- [12] Ma M, Hill R M, Lowery J L, et al. Electrospun poly(styrene-block-dimethylsiloxane) block copolymer fibers exhibiting superhydrophobicity[J]. Langmuir, 2005, 21(12): 5549—5554.
- [13] Shi F, Wang Z Q, Zhang X. Combining a layer-by-layer assembling technique with electrochemical deposition of gold aggregates to mimic the legs of water striders[J]. Adv Mater, 2005, 17(8): 1005—1009.
- [14] Wang Q, Zhang W B, Qu M N, et al. Fabrication of superhydrophobic surfaces on engineering material surfaces with stearic acid[J]. Appl Surf Sci, 2008, 254(7): 2009—2012.
- [15] Feng X J, Feng L, Jin M H, et al. Reversible Superhydrophobicity to Super-hydrophilicity Transition of Aligned ZnO Nanorod Films[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(1): 62—63.
- [16] Liu H, Feng L, Zhai J, et al. Reversible wettability of a chemical vapor deposition prepared ZnO film between superhydrophobicity and superhydrophilicity[J]. Langmuir, 2004, 20(14): 5659—5661.
- [17] Li Y, Duan G, Cai W. Controllable superhydrophobic and lipophobic properties of ordered pore indium oxide array films[J]. J Colloid Interface Sci, 2007, 314(2): 615—620.
- [18] Wen X G, Xie Y T, Choi Ch L, et al. Copper-based nanowire materials: Templated syntheses, characterizations, and applications[J]. Langmuir, 2005, 21(10): 4729—4737.
- [19] Capece F M, Dicastro V, Furlani C, et al. “Copper chromite” catalysts: XPS structure elucidation and correlation with catalytic activity[J]. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 1982, 27(2): 119—128.
- [20] Jolley J G, Geesey G G, Haukins M R, et al. Auger electron and X-ray photoelectron spectroscopic study of the biocorrosion of copper by alginic acid polysaccharide[J]. Appl Surf Sci, 1989, 37(4): 469—480.
- [21] Nefedov V I, Firsov M N, Shaplygin I S. Electronic structures of MRhO_2 , MRh_2O_4 , RhMO_4 and Rh_2MO_6 on the basis of X-ray spectroscopy and ESCA data[J]. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 1982, 26(1): 65—78.
- [22] Hou H, Xie Y, Li Q. Large-scale synthesis of single-crystalline quasi-aligned submicrometer CuO ribbons[J]. Cryst Growth Des, 2005, 5(1): 201—205.
- [23] Zhang W X, Wen X G, Yang S H, et al. Single-crystalline scroll-type nanotube arrays of copper hydroxide synthesized at room temperature[J]. Adv Mater, 2003, 15(10): 822—825.
- [24] Nishino T, Meguro M, Nakamae K, et al. The lowest surface free energy based on CF_3 alignment[J]. Langmuir, 1999, 15(13): 4321—4323.
- [25] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. Trans Faraday Soc, 1944, 40: 546—551.