

文章编号: 1000-324X(2006)03-0747-06

控制表面氧化法制备超疏水 CuO 纳米花膜

钱柏太, 沈自求

(大连理工大学化工学院, 大连 116012)

摘要: 采用含有过硫酸钾氧化剂和氢氧化钾的水溶液处理金属铜表面, 再经空气中加热后, 在铜表面上得到了一层具有花朵状纳米结构的 CuO 膜. 每朵纳米花由数十个长约 $2\mu\text{m}$ 、宽约 120nm 、厚约 12nm 的 CuO 纳米片自组装而成. 纳米花膜经氟化处理表现出超疏水性, 接触角达到约 158° . 文中初步提出了纳米花形态的生长机制, 并用 Cassie 理论对膜的润湿性进行了分析.

关键词: 超疏水; 氧化铜; 纳米花; 润湿性

中图分类号: TB383, O647 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 与水的接触角大于 150° 的超疏水表面引起了世界范围内的广泛兴趣, 已成为纳米材料和表面科学领域中的热点之一^[1~8]. 这种表面的典型实例是自然界的荷叶表面, 水滴在表面上可以自由滚动, 当水滴(如雨水)滚动时可以将附着在表面上的灰尘等污染物带走, 从而使表面保持清洁. 因此, 超疏水表面又被称为荷叶效应表面, 它在自清洁材料和微流体技术等领域中有十分重要的应用前景.

众所周知, 固体表面的润湿性取决于它的化学组成(或表面自由能)和微细结构(或表面粗糙度). 由于在平表面上, 通过降低表面自由能最多只能够将接触角提高至大约 119° , 因此, 人工制备超疏水表面的关键就在于构建合适的表面微细结构, 如针状结构、具有多重粗糙度的阶层结构等. 目前人们已研究出许多构造表面微细结构的方法, 所用工艺有金属阳极氧化、电化学沉积、等离子体刻蚀、电子束蒸发、溶胶-凝胶法、化学气相沉积等.

另一方面, 近年来发展的控制表面氧化法已成功地用在一些金属表面上构建氧化物纳米结构, 这种方法所采用的过程往往十分简单, 而且不需要特殊的设备. 例如, 文献[9~11]采用过硫酸盐的碱性溶液处理金属铜, 可在表面得到 CuO 纳米带和纳米管阵列; Han 等用甲酰胺溶液处理金属锌, 可在表面产生 ZnO 纳米管和纳米棒阵列^[12,13]; Osaka 等用过氧化氢溶液处理金属钛, 可在表面产生 TiO_2 多孔膜和纳米棒阵列^[14,15]. 本文采用这种简单方便的控制表面氧化法, 在金属铜表面制备了一种新的具有花状纳米结构的 CuO 膜, 经氟化处理后此膜表现出超疏水性质. 文中进一步讨论了纳米花形态的生长机制, 并用 Cassie 理论对膜的润湿性进行了分析.

收稿日期: 2005-06-21, 收到修改稿日期: 2005-08-22

基金项目: 国家自然科学基金(20476014)

作者简介: 钱柏太(1973-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 沈自求. E-mail: ziqiu_shen@yahoo.com.cn

2 实验

2.1 试样的制备

2.1.1 CuO膜的制备

将尺寸为 $2.0\text{cm} \times 2.0\text{cm} \times 0.02\text{cm}$ 的铜片试样 (纯度 99.90%, 天津科密欧化学试剂公司) 浸入 4.0mol/L 盐酸中清洗 15min , 再用去离子水冲洗. 在带有螺旋盖的 100mL 耐热玻璃瓶中配制 60mL 含有 0.065mol/L 过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 和 2.5mol/L 氢氧化钾的水溶液. 将洗净后的铜片浸入上述溶液中, 将瓶子放入 60°C 的烘箱内, 恒温一定时间 ($5\sim 60\text{min}$) 后, 将试样取出, 用去离子水清洗, 空气中晾干. 然后将试样放入烘箱中, 180°C 下加热 2h , 即得到 CuO 膜.

2.1.2 表面氟化处理

将上述试样浸入预先水解的 $1\text{wt.}\%$ 十三氟辛基三乙氧基硅烷 ($\text{C}_8\text{F}_{13}\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, Degussa Co., 德国) 甲醇溶液中, 室温下浸泡 1h 后取出, 然后在烘箱中 130°C 下热处理 1h .

2.2 试样的表征方法

用扫描电镜 (SEM, JEOL JSM-6460LV, 日本) 观察试样的表面形貌. 用透射电镜 (TEM, Tecnai G² 20, FEI, 荷兰) 进一步观察试样的微观结构. 用 X 射线衍射仪 (D/MAX-2400, Rigaku, 日本) 分析试样物相, 铜靶, $\lambda=0.154\text{nm}$. 用接触角测量仪 (OCA20, Dataphysics Co., 德国) 测量水滴在试样表面的接触角, 水滴量为 $5\mu\text{L}$.

3 结果和讨论

3.1 CuO膜的微观结构

图 1 是铜表面在含有 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 KOH 的水溶液中 60°C 下氧化反应 30min , 然后于空气

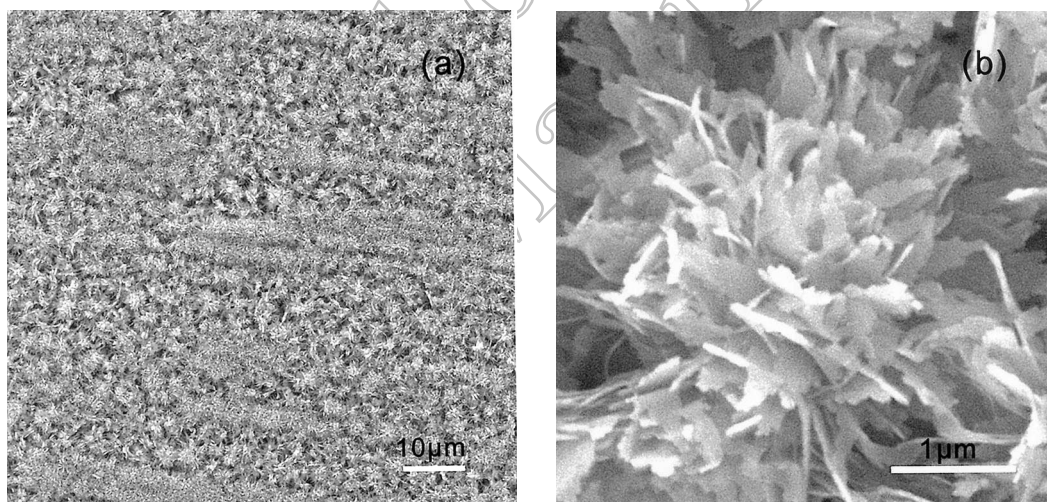


图 1 在表面氧化反应时间为 30min 的条件下制备的 CuO 纳米花膜的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images at low (a) and high (b) magnifications of the CuO nanoflower film on copper prepared by surface oxidation in a combined solution of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and KOH for 30min followed by heat treatment at 180°C for 2h

中 180°C 加热 2h 后的 SEM 照片. 可见, 表面上均匀地生长了一层“纳米花”, 其数密度约 105 朵 /mm². 每朵纳米花由数十个“纳米花瓣”自组装而成, 花瓣间有大量的孔隙. 大多数花瓣趋向于垂直基体表面取向, 只有最外层边缘部分的花瓣较为倾斜, 趋向于中心, 形成花朵状结构. 由 TEM 照片 (见图 2) 进一步可知, 这些花瓣是一些细长的纳米片, 其长度约 2μm、宽度约 120nm、厚度约 12nm. 图 3 是纳米花膜的 XRD 图谱, 除铜基体对应的衍射峰外, 还出现了三个新峰, 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, 可知纳米片为单斜相 CuO 晶体.

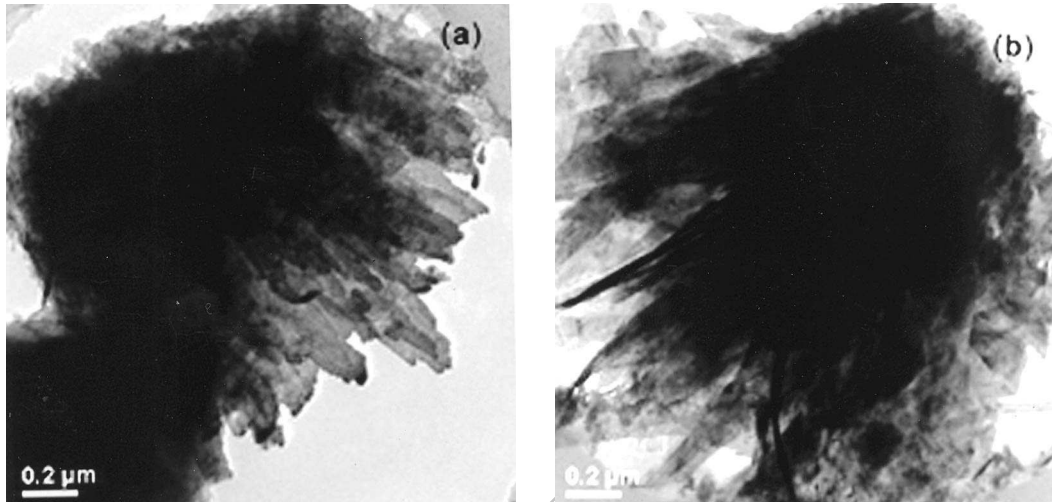
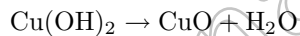
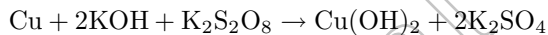


图 2 CuO 纳米花的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of the CuO nanoflowers

CuO 纳米片的形成机理见文献 [9~11]. 简言之, 是由于发生了如下的氧化 - 脱水反应:



Cu(OH)₂ 晶体沿 (100) 方向生长, 同时, 由 Cu(OH)₆ 八面体共边形成的分子层沿 (010) 方向发生堆砌, 从而形成细长的 Cu(OH)₂ 纳米片. Cu(OH)₂ 经脱水后转化成 CuO, 最终形成了 CuO 纳米片.

为了认识纳米花形态的生长和演化机制, 考察了在不同氧化反应时间条件下得到的 CuO 膜的微观结构, 部分结果见图 4. 可见, 在氧化反应时间为 5min 的初始阶段, 花瓣数目较少, 且随机取向, 致使各个花朵之间互相交叉, 不能明显区分. 当氧化反应时间延长到 15min, 花瓣数目增多, 且接近垂直表面取向的花瓣所占的比例明显增大, 这表明平行于表面的横向生长受到抑制. 当氧化反应时间进一步延长到 30min (见图 1), 接近垂直表面取向的花瓣已经占了大多数, 致使各个花朵之间可以明显区分, 从而形成了纳米花膜. 这种垂直取向逐渐增强的现象, 是由于花瓣数增多而产生的相互间支持作用增强的结果, 这与纳米棒阵列在

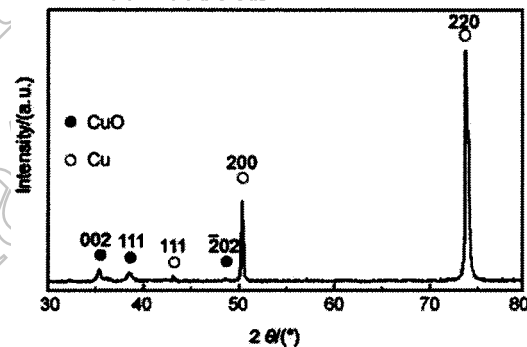


图 3 CuO 纳米花膜的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of the CuO nanoflower film

基体表面生长时,核化密度数增多,会使纳米棒的垂直定向性得到增强的道理是一样的^[16].当氧化反应时间进一步延长到 60min 时,垂直表面取向的花瓣又稍有增多但纳米花的总体

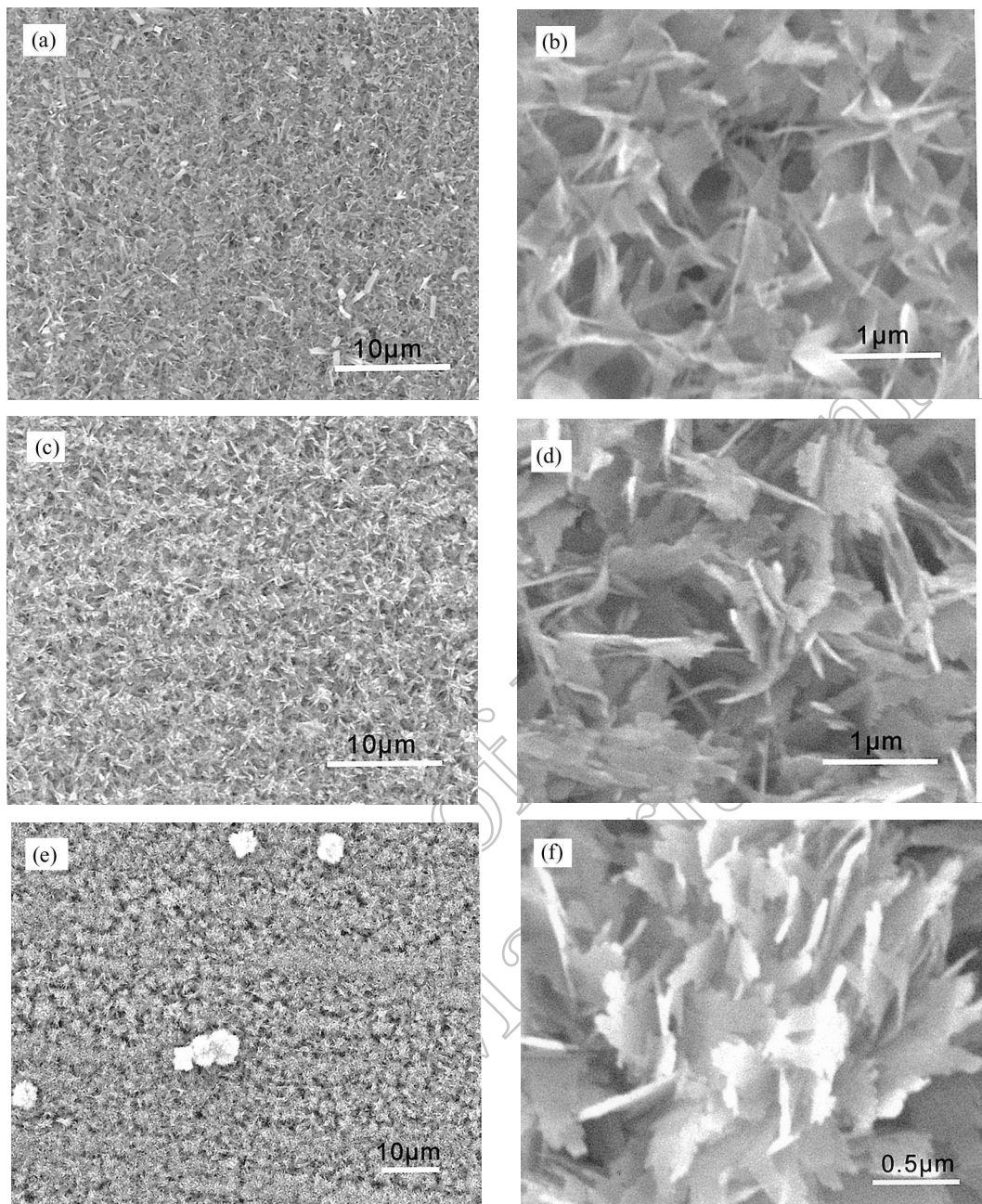


图 4 在不同表面氧化反应时间的条件下得到的 CuO 膜的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the CuO film on copper prepared by surface oxidation in the combined solution of $K_2S_2O_8$ and KOH for (a, b) 5min, (c, d) 15min, or (e, f) 60min followed by heat treatment at $180^\circ C$ for 2h

形态与 30min 时基本上类似,这与溶液中已经发生了均相成核结晶(由图 4(e)中出现的白色颗粒可以判断)而使纳米花的生长受到抑制有关.

综上所述, 本文中 CuO 纳米花膜的形成长过程经历了下列过程: (1) 随着氧化反应不断进行, Cu^{2+} 浓度逐渐增加, Cu^{2+} 和 OH^- 在基体表面上发生异相成核反应, 形成许多相互独立的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 晶核; (2) 以晶核为中心, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米片(即花瓣)向周围随机取向生长, 致使相邻晶核处形成的花瓣互相交叉; (3) 随着花瓣数量不断增加, 相互间支持作用增强, 垂直表面取向的花瓣越来越多, 从而逐渐组装成了可以观察到的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米花朵; (4) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 脱水后转化为 CuO , 而纳米花形态保持不变。

3.2 氟化处理后 CuO 膜的润湿性

平的铜片经氟化处理后, 其表面与水的接触角约为 98° , 说明由于氟硅烷的表面能低, 故可以将铜表面转化成疏水状态. 当氧化反应时间为 5 和 15min 时, 铜表面上形成了杂乱取向的 CuO 纳米片膜(见图 4(a)~(d)), 经氟化处理后, 膜表面与水的接触角分别达到约 129° 和 137° , 但水滴仍可以粘附在这两种表面上, 不能自由滚动. 这说明, 杂乱取向的 CuO 纳米片构成的粗糙度可以增强铜表面的疏水性, 但不足以使表面产生超疏水性. 令人惊奇的是, 当氧化反应时间延长至 30min 时, 铜表面上形成了垂直取向的 CuO 纳米花膜(见图 1), 经氟化处理后, 膜表面与水的接触角高达约 158° (水滴照片见图 5), 这意味着膜表面已转变成超疏水状态. 当氧化反应时间再延长至 60min 时(见图 4(e),(f)), 膜表面与水的接触角基本上保持不变。

在这种超疏水 CuO 纳米花膜表面上, 水滴很不稳定, 当表面稍微倾斜时水滴就迅速滚掉, 如果水滴从空中落下冲击表面, 则发生来回弹跳. 这种超疏水现象可以用 Cassie 理论来说明. 当水滴接触膜表面时, 由于在花瓣之间捕获了大量的空气, 水滴不能渗入其中, 因而水滴实际上是和由空气和分散的疏水固体表面突起所组成的复合表面相接触. 根据 Cassie 方程^[17],

$$\cos\theta^* = -1 + \Phi_S(\cos\theta + 1)$$

式中 θ^* 表示粗糙表面的表观接触角, Φ_S 表示在水滴下面水滴与固体的接触界面占复合界面的面积分数(相应地, $1-\Phi_S$ 则表示水滴与空气的接触界面所占的面积分数), θ 表示具有和粗糙表面相同化学组成的平表面的接触角. 代入 $\theta^* = 158^\circ$ 和 $\theta = 98^\circ$, 可以得到 $\Phi_S \approx 0.08$. 这意味着当水滴放置在这种表面上时, 在接触界面上, 只有约 8% 的面积是水滴和固体接触, 而有约 92% 的面积是水滴和空气接触, 因此产生了超疏水现象。

而对于氧化反应时间为 5 和 15min 的 CuO 膜, 由于表面突起高度较小, 且相互间距离较大, 水滴可以较深地渗入到粗糙结构中, 将空气挤压出去, 因而未能形成超疏水状态. 总之, 纳米花结构的形成, 对膜的超疏水性的产生起了一个关键的作用。

4 结论

通过简单的控制表面氧化过程和氟化处理, 在金属铜表面上可以制备出具有花朵状纳

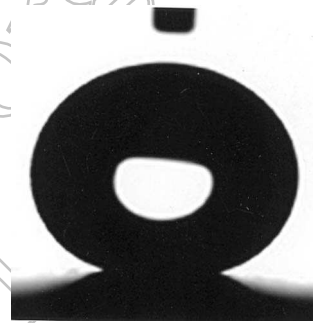


图 5 水滴放置在经过氟化处理后得到的超疏水 CuO 纳米花膜上的照片

Fig. 5 Shape of 5- μL water drops placed on the super-hydrophobic surface prepared by treating the CuO nanoflower film with fluoroalkylsilane

米结构的超疏水 CuO 膜。纳米花形态的出现, 关键是由于氧化反应初期生长的纳米片随机取向, 而在后期生长的纳米片逐渐转变成垂直于表面取向的结果。当接触水滴时, 这种纳米花结构可以稳定地捕获空气, 从而对膜的超疏水性的产生起了关键作用。

参考文献

- [1] Barthlott W, Neinhuis C. *Planta*, 1997, **202** (1): 1-8.
- [2] Onda T, Shibuichi S, Satoh N, *et al. Langmuir*, 1996, **12** (9): 2125-2127.
- [3] Gao X F, Jiang L. *Nature*, 2004, **432**: 36.
- [4] Erbil H Y, Demirel A L, Avci Y, *et al. Science*, 2003, **299**: 1377-1380.
- [5] Richard D, Clanet C, QuéréD. *Nature*, 2002, **417**: 811.
- [6] Callies M, QuéréD. *Soft Matter*, 2005, **1** (1): 55-61.
- [7] 江 雷. 科技导报, 2005, **23** (2): 4-8.
- [8] Nakajima A, Hashimoto K, Watanabe T. *Monatsh. Chem.*, 2001, **132**: 31-41.
- [9] Hou H, Xie Y, Li Q. *Cryst. Growth Des.*, 2005, **5** (1): 201-206.
- [10] Zhang W, Wen X, Yang S, *et al. Adv. Mater.*, 2003, **15** (10): 822-825.
- [11] Zhang W, Wen X, Yang S. *Inorg. Chem.*, 2003, **42** (16): 5005-5014.
- [12] Yu H, Zhang Z, Han M, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**: 2378-2379.
- [13] Zhang Z, Yu H, Shao X, *et al. Chem. Eur. J.*, 2005, **11**: 3149-3154.
- [14] Wu J M, Hayakawa S, Tsuru K, *et al. Scripta Mater.*, 2002, **46**: 101-106.
- [15] Wu J M. *J. Cryst. Growth*, 2004, **269**: 347-355.
- [16] Vayssieres L. *Int. J. Nanotechnology*, 2004, **1** (1/2): 1-41.
- [17] Cassie A, Baxter S. *Trans. Faraday Soc.*, 1944, **40**: 546-551.

Super-hydrophobic CuO Nanoflowers by Controlled Surface Oxidation on Copper

QIAN Bai-Tai, SHEN Zi-Qiu

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: A CuO nanoflower film was fabricated on copper by controlled surface oxidation in KOH aqueous solutions with an oxidant $K_2S_2O_8$ and subsequent heat treatment in air. Results show that the nanoflower is formed by self-assembly of tens of CuO nanosheets. The nanosheet is about $2\mu\text{m}$ in length, 120nm in width, and 12nm in thickness. After fluorination treating, the nanoflower film exhibits super-hydrophobic properties, with a water contact angle of about 158° . The possible mechanism was proposed on the growth of the CuO nanoflowers. Also, the wettability of the CuO films was discussed on the basis of Cassie theories.

Key words super-hydrophobic; CuO; nanoflowers; wettability