电镀法制备超疏水性铜表面

乔贞美 席文君 朱春雷 贾 傲

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院,北京 100191)

摘 要:在对天然荷叶表面观察的基础上,通过改变电流密度控制电镀层表面的形貌,制备出了仿荷叶结构的铜表面.随着电镀电流密度的逐渐增大,接触角先增大后减小,当电流密度为0.08 A/cm^{2}时,镀层的表面结构与荷叶表面最接近,其疏水效果最好,接触角最大,达到了153.5°,滚动角为7.9°(小于10°).这种表面未经任何修饰就产生了超疏水性.这是处于Cassie模型的一种亚稳定状态,只要表面形貌特征满足一定条件,就可使水滴在亲水基体上处于Cassie模型的亚稳态,从而有可能产生疏水性甚至超疏水性.对亲水材料的疏水机理进行了探讨,这些结果对亲水基体上超疏水性表面的制备和现有疏水理论的理解具有一定的意义.

关 键 词:超疏水性;电镀;荷叶结构

中图分类号:TQ 153.1$^+$4

文献标识码:A **文 章 编 号**:1001-5965(2008)12-1419-04

Preparation of superhydrophobic copper surfaces by electroplating

Qiao Zhenmei Xi Wenjun Zhu Chunlei Jia Ao

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: The structure of the natural superhydrohlbic surface, lotus leaf, was studied, which inspired the fabrication method of superhydrophobic surfaces. Various copper surfaces were fabricated in different current densities via electroplating. As the current density increased, the water contact angle (CA) increased first and then decreased. When the current density was about 0.08 A/cm^2, the electroplated copper surface which resembled the lotus leaf reached superhydrophobic state (CA = 153.5°, SA (sliding angle) = 7.9°). The surface with lotus leaf structure is superhydrophobic without any surface modification. It's suggested that this is a meta-stable state in Cassie state. As long as the surface structure is suitable, a hydrophobic surface could be gotten, or even superhydrophobic surface, on hydrophilic materials. The hydrophobic mechanism was also analyzed. The results widen the horizon of fabricating superhydrophobic surfaces on hydrophilic materials and give light to the existing popular theories.

Key words: superhydrophobic; electroplating; lotus leaves structure

润湿性是固体表面的重要特征之一,接触角(CA,Contact Angle)和滚动角(SA,Sliding Angle)是润湿性的两个重要衡量指标.近年来,与水的接触角大于150°、滚动角小于10°的超疏水性表面,由于其在清洁、建筑材料,船舶的外壳,工业防腐,雷达表面及汽车制造业等方面的广阔应用前景,引起了人们的广泛关注[1-3].疏水机理也因其对工业生产的指导意义而成为研究者关注的焦点.

长久以来,人们已经意识到粗糙度对表观接触角有很大的影响,现在普遍被人们接受的相关理论主要有两种:Wenzel的完全湿接触模型理论和Cassie的复合接触模型理论[4-5].根据上述理论,人们提出了制备超疏水性表面普遍应用的两种方法[6-7]:①在疏水材料表面构建粗糙结构;②在粗糙表面上修饰低表面能的物质.金属基体

收稿日期:2007-10-16

作者简介:乔贞美(1981—),女,山东泰安人,硕士生,xiwj@buaa.edu.cn.

上超疏水性表面的制备方法主要有化学腐蚀法[8]、阳极氧化法[10]、电化学沉积法[11-12]等.但是,由于金属一般具有很高的表面能,为亲水材料,因此,上述方法都需要结合表面修饰工艺,如氟化处理[11-12]、氟烷基硅烷表面修饰[9]、烷酸表面修饰[8]等.本文在对天然超疏水性表面——荷叶表面观察的基础上,采用大电流密度电镀的方法改变铜镀层的表面形貌,制备出了仿荷叶结构,未经表面修饰就在金属铜表面产生了超疏水性.本文对电镀铜表面的疏水机理进行了探讨,这对在亲水基体上超疏水性表面的制备和现有疏水理论的理解具有一定的意义.

1 实验方法

用德国LEO公司LEO-1530场发射扫描电镜(FESEM)对天然荷叶表面的形貌进行观察.采用硫酸盐电镀法在紫铜基体上电镀铜,用扫描电镜对镀层形貌进行观察.用德国Dataphysics公司的型号为OCA20的接触角测量仪,在水的体积固定为8 μL时测量接触角;在接触线不变的情况下,通过增加水的体积测量前进接触角,减少水的体积测量后退接触角,两者之差得滚动角.

电镀电解液的成分是:200 g/L的硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)和60 g/L的硫酸(H_2SO_4),不添加任何整平剂和光亮剂;实验前对紫铜片(1 mm×10 mm×60 mm)用砂纸(800号)打磨,碱洗去污,用去离子水清洗.紫铜片作为正负电极,电镀面积为2×4 cm^2,用北京大华无线电仪器厂的型号为DH1620A的稳压稳流电源电镀.电镀时间为20 min,电流密度以0.01 A/cm^2递增,在0.01~0.12 A/cm^2范围内变化.

2 荷叶表面形貌观察

荷叶是自然界中典型的超疏水性表面[13],水滴在荷叶表面的接触角和滚动角分别是162.0±2.7°和2°[6].图1是天然荷叶表面的显微形貌图,荷叶表面布满了底直径为5~10 μm,中心距离平均约为20 μm的微米凸起;凸起与基体表面长满了平均直径约120 nm的纳米棒,增加了表面的粗糙度.因此,荷叶表面的主要形貌特征是复合的微纳米结构和高的粗糙度.

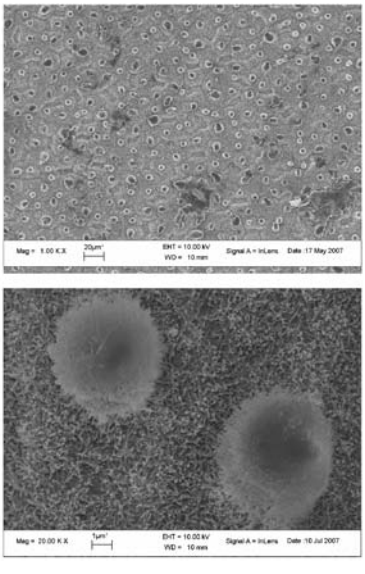
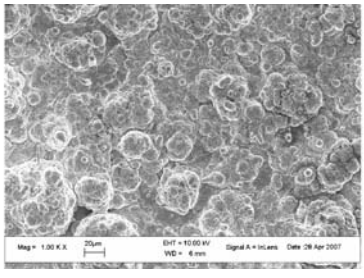


图1 荷叶表面扫描电镜图(SEM)

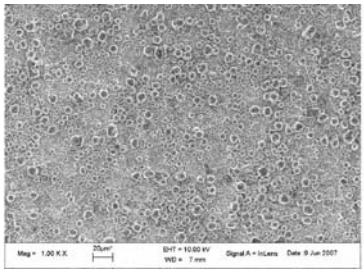
3 铜镀层形貌及其疏水性

图2是铜镀层的表面形貌图,当电流密度较小为0.04 A/cm^2时(图2a),镀层表面有尺寸与中心距相对于荷叶都较大的微米凸起结构,微米凸起的直径约为20~40 μm,中心间距平均约为40 μm,微米凸起底部的基体上分布着一些相对较小的凸起.当电流密度增大到0.08 A/cm^2时(图2b),

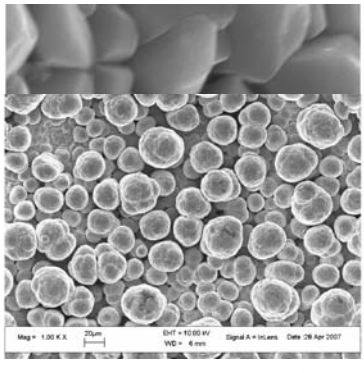
镀层表面具有类荷叶结构,镀层表面的微米



a 电流密度0.04 A/cm^2,接触角125°



b 电流密度0.08 A/cm^2,接触角153.5°



d 电流密度0.10 A/cm^2,接触角132.5°

图2 镀层表面扫描电镜图(SEM)

凸起直径约为 5～10 μm,中心距平均约为 20 μm,虽然镀层表面微米凸起的分布没有天然荷叶表面的均匀,但凸起的大小及间距已经与荷叶表面的很接近,微米凸起底部也是由尺寸较小的密集的凸起组成;将表面结构放大,发现微米凸起表面由纳米阶层组成(图 2c),类似于荷叶表面纳米棒的作用. 电流密度继续增大到 0.10 A/cm^2 时(图 2d),微米级凸起又开始长大,直径约为 15～30 μm,相应的中心间距也增大了,平均间距约为 35 μm. 随着电镀电流密度的逐渐增大,接触角先增大后减小(图 3),当电流密度为 0.08 A/cm^2 时,镀层的表面结构与荷叶表面的最接近,其疏水效果最好,接触角最大,达到了 153.5°(图 4),滚动角为 7.9°(小于 10°),具备了超疏水性.

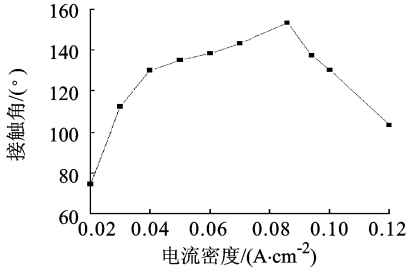


图 3　接触角随电流密度的变化关系

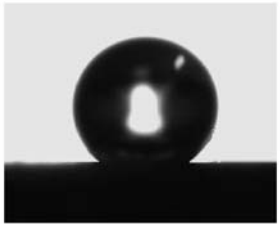


图 4　水滴在电镀电流密度 0.08 A/cm^2 铜镀层的接触角

电镀铜表面的微纳米粗糙结构的产生可能与下列因素有关,电镀时的电极表面在微观上是凹凸不平的,铜原子在凸起处形核时,扩散层较薄,反应物的扩散速度较快,导致阴极还原沉积的金属较多[14],因相同体积时,球体的表面积最小,为了使表面能最小,在凸起处长成大的近圆球颗粒;在凹下处则情况相反,长成小的近圆球颗粒,从而形成了观察到的具有微米级凸起的镀层. 电流密度较小时,电极表面上存在的"生长点"不太多,因此,微米级凸起的间距及尺寸都比较大(图 2a). 当电流密度较大时,电极表面上的"生长点"增加,微米级凸起的间距及尺寸较小(图 2b). 当电流密度继续增加,微米级凸起的长大速度大于其形核速度,导致微米级凸起长大速度加快,因此,又出现微米凸起尺寸增加的现象(图 2d).

与金属凝固过程相类似,铜原子在电沉积时,可能易向原子排列密度较小的晶面上堆放[15],如{100}晶面族中的晶面,这些晶面以粗糙界面形式出现,为密排晶面{111}的侧向生长提供了附着的台阶. 因此,在微米凸起表面产生了纳米阶层结构.

电镀铜表面的 X 射线衍射(XRD)分析结果如图 5 所示,表面仅由 fcc 结构的单相铜组成. 电子探针(EPMA)分析进一步证明,电镀铜表面仅由单一成分的铜组成,因此电镀铜表面未被氧化或被其它杂质污染.

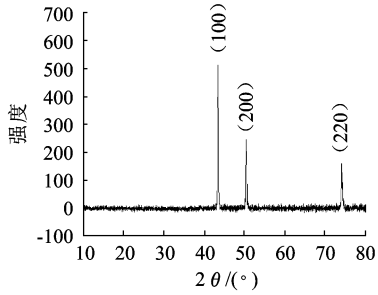


图 5　电镀铜表面(电流密度 0.08 A/cm^2,接触角 153.5°)的 X 射线衍射(XRD)结果

4　铜镀层的疏水机理

将液滴滴到固体表面上,当重力可忽略时,系统的吉布斯自由能随表观接触角 θ^* 的增加而增大,对于亲水表面,由于 $\theta_W^* < \theta_e < \theta_C^*$ (θ_W^* 为 Wenzel 模型的表观接触角;θ_e 为本征接触角,即在理想光滑表面上的接触角;θ_C^* 为 Cassie 模型的表观接触角),因此,Wenzel 模式是系统的热力学平衡态[16-17]. 本文认为在亲水铜表面上产生了超疏水性,是一种亚稳态的 Cassie 模式,只要表面几何形貌特征满足一定条件时,就能以亚稳态 Cassie 模式存在,从而有可能产生疏水性.

Marmur[17]从热力学角度出发,认为液滴在固体表面要以 Cassie 模式存在,固体表面的形貌特征需要满足一定的条件. 他将系统的与体积无关的自由能 G^* 表示为固/液面积分数 f 和表观接触角 θ^* 的函数,G^* 要得到极小值需要同时满足 $\frac{\partial G^*}{\partial \theta^*}=0$ 和 $\frac{\partial G^*}{\partial f}=0$. 解方程得到一种情况为:第 1 个方程的解是 $\theta^*=\theta_C^*$,即液滴在固体表面上以 Cassie 模式存在;第 2 个方程得等式 $\frac{\mathrm{d}[r(f)f]}{\mathrm{d}f}=-(\cos\theta_e)^{-1}$,从此等式中解出固/液面积分数,表示为 f_C. 因此,液滴在固体表面以 Cassie 模式存在时,固/液面积分数为 f_C,它决定了 Cassie 模式的液面位置. 他又从极小值存在的条件出发,得出只有 f_C 满足 $\cos\theta_e \left.\frac{\mathrm{d}^2[r(f)f]}{\mathrm{d}f^2}\right|_{f=f_C} < 0$ 时,$G^*\Big|_{\theta^*=\theta_C^*,\,f=f_C}$ 才是极小

值，液滴才能以 Cassie 模式存在. 对于亲水表面，由于 $\cos\theta_e > 0$，上述不等式可简化为 $\left.\frac{d^2[r(f)f]}{df^2}\right|_{f=f_C} < 0$.

将镀层表面的微米凸起简化为圆球形，假设纳米阶层结构均匀，$r(f)$不受纳米结构影响. 图 6 是简化的镀层表面结构剖面图，设球的直径为 a，球心距为 b，则 $f=\frac{a\sin\alpha}{b}$，$r(f)=\frac{\alpha}{\sin\alpha}$.

因此，$\frac{d[r(f)f]}{df}=\frac{d\alpha}{d\sin\alpha}=(\cos\alpha)^{-1}=-(\cos\theta_e)^{-1}$，将此方程的解表示为 α_C，则 $\alpha_C=\pi-\theta_e$，α_C 决定了液滴以亚稳态 Cassie 模式存在时的 f_C，对于亲水表面 $\pi/2<\alpha<\pi$. 此时，$\frac{d^2[r(f)f]}{df^2}=\frac{d(\cos\alpha)^{-1}}{d\frac{a\sin\alpha}{b}}=\frac{b\sin\alpha}{a\cos^3\alpha}<0$，满足极小值存在的条件. 因此，对于铜镀层，图 6 中的液面 *A-A* 是水滴以亚稳态 Cassie 模式存在时的液面位置.

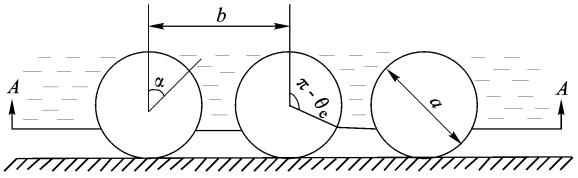


图 6 铜镀层的简化结构剖视图

由此可见，电镀出的铜表面的形貌特征满足使水滴在其上以 Cassie 模型的亚稳态存在的条件. 因此，在亲水表面上产生疏水性，可以不需表面修饰的工艺，仅改变表面形貌，使水滴能在表面上以 Cassie 模式的亚稳态存在，就有可能使表面产生疏水性甚至超疏水性. 由于铜镀层表面的粗糙结构是不规则的，对于 f 及 $r(f)$无法准确计算，但是发现当镀层表面的凸起尺寸以及间距与荷叶表面最相近时，疏水效果最好.

5 结束语

本文采用电镀工艺通过调节电流密度改变铜镀层表面形貌，没有经过任何表面修饰就产生了疏水性. 当电镀电流密度为 0.08 A/cm^2 时，镀层具有仿荷叶结构，此时的疏水效果最好，接触角达到 153.5°、滚动角为 7.9°(小于 10°)，具备了超疏水性. 本文认为这是因为水滴在镀层表面处于 Cassie 模型的一种亚稳定态，只要表面形貌特征满足一定的条件，就能在亲水表面上形成这种亚稳态，实现亲水材料上产生疏水性甚至超疏水性.

参考文献 (References)

[1] Blossey R. Self-cleaning surfaces-virtual realities[J]. Nature Materials, 2003, 2: 301－306

[2] Lafuma A, Quere D. Superhydrophobic states[J]. Nature Materials, 2003, 2: 457－460

[3] Feng L, Li S, Li Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial[J]. Adv Mater, 2002, 14: 1857－1860

[4] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. Ind Eng Chem, 1936, 28: 988－994

[5] Cassie A, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. Trans Faraday Soc, 1944, 40: 546－551

[6] Feng Xinjian, Jiang Lei. Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces[J]. Adv Mater, 2006, 18: 3063－3078

[7] Nishino T, Meguro M, Nakamae K, et al. The lowest surface free energy based on CF3 alignment[J]. Langmuir, 1999, 15: 4321－4323

[8] Shirtcliffe N J, McHale G, Newton M I, et al. Wetting and wetting transition on copper-based super-hydrophobic surfaces[J]. Langmuir, 2005, 21(3): 937－943

[9] Tsujii K, Yamamoto T, Onda T, et al. Super oil-repellent surfaces[J]. Angew Chem, 1997, 36(9): 1011－1012

[10] Shibuichi S, Onda T, Tsujii K, et al. Super water-and oil-repellent surfaces resulting from fractal structure[J]. J Colloid Interface Sci, 1998, 208(1): 287－294

[11] Sun T L, Zhu D B, Lin F, et al. Manipulation of surface wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity on copper films[J]. Chem Phys Chem, 2005, 6(8): 1475－1478

[12] Shirtcliffe N J, McHale G, Newton M I, et al. Dual-scale roughness produces unusually water-repellent surfaces[J]. Adv Mater, 2004, 16(21): 1929－1932

[13] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. Planta, 1997, 202(1): 1－8

[14] 覃奇贤，郭鹤桐，刘淑兰，等. 电镀原理与工艺[M]. 天津：天津科学技术出版社，1993：40－41
Tan Qixian, Guo Hetong, Liu Shulan, et al. Principles and technics of electroplating[M]. Tianjin: Tianjin Publishing Company of Science and Technology, 1993: 40－41(in Chinese)

[15] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京：机械工业出版社，2000：130－131
Hu Hanqi. Theories of metal solidification [M]. Beijing: China Machine Press, 2000: 130－131(in Chinese)

[16] Patankar N A. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces[J]. Langmuir, 2003, 19(4): 1249－1253

[17] Marmur A. Wetting on hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be[J]. Langmuir, 2003, 19(20): 8343－8348

(责任编辑：文丽芳)