

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20161217001

磷铜片表面构建超疏水 Cu_2O 纳米结构及其超疏水-亲水快速转变

孔令豪¹, 陈常东², 张平余³, 何强¹

(1. 安阳工学院 机械工程系, 河南 安阳 455000; 2. 日照市环境监测站, 山东 日照 276800; 3. 河南大学 纳米材料工程研究中心, 河南 开封 475004)

摘要: 针对热转变材料制备成本高昂的问题, 用一种低成本的修饰-加热-再修饰的方法实现了磷铜片表面的浸润性的快速转变。用蒸馏水浸渍的方法在磷铜片表面制备了致密的 Cu_2O 纳米棒, 经十二烷基硫醇表面改性后表现出优异的超疏水性能。同时, 将制备好的磷铜片在 160 °C 的烘箱保存 30 min, 该表面浸润性可实现从超疏水到亲水的快速转变, 并且转变后的表面经十二烷基硫醇重新修饰后可恢复其超疏水特性。结果表明, 制备好的磷铜片在加热过程中产生了大量的 RS-SR 化合物, RS-SR 化合物经乙醇冲洗脱离磷铜片表面导致表面碳含量降低, 最终导致表面浸润性的转变。该工作提供了一种制备热浸润性快速转变材料的简单方法, 在微控制和智能器件领域具有潜在应用。

关键词: 磷铜; 化学湿法; 超疏水; 热浸润性转变

中图分类号: TG178; O647.11

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)04-0108-09

Superhydrophobic Cuprous Oxide Nanostructures on Phosphor-copper Foil with Repid Thermal Transitions from Superhydrophobicity-to-hydrophilicity

KONG Ling-hao¹, CHEN Chang-dong², ZHANG Ping-yu³, HE Qiang¹

(1. Department of Mechanical Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, Henan; 2. Rizhao Environmental Monitor Station, Rizhao 276800, Shandong; 3. Engineering Research Center for Nanomaterials, Henan University, Kaifeng 475004, Henan)

Abstract: With a view to costly fabrication of thermal response material, a simple economical modificate-anneal-remodificate method was developed to realize fast wet transition on phosphor-copper foil surfaces. Highly dense porous Cu_2O rods were deposited on commercial phosphor-copper foil by using a distilled water immersion method. After surface modification with 1-dodecanethiol, the phosphor-copper foil exhibited excellent superhydrophobicity. Interestingly, the wettability of the as-prepared surface can be adjusted from superhydrophobicity to hydrophilicity after heated at 160 °C for 30 min, and the resultant phosphor-copper foil can restore its superhydrophobic properties by re-modification with 1-dodecanethiol. The results indicate that numerous disulfide RS-SR bonds are generated on the surface during heating. After rinsing with ethanol, the disulfide RS-SR bonds can be easily removed from the surface, thereby leading to decrease of surface carbon content as well as change of the surface wettability. Hopefully, the present strategy could provide a facile method to fabricate thermal fast response material and have promising application in micro-control and intelligent device fields.

Keywords: phosphor-copper; wet chemical methods; superhydrophobic; temperature stimuli-responsive surface

收稿日期: 2016-12-17; 修回日期: 2017-06-16

网络出版日期: 2017-06-20 16:13; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.tg.20170620.1613.002.html>

通讯作者: 何强(1976—), 男(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 摩擦与润滑; E-mail: aystar@163.com

基金项目: 国家自然科学基金(51105002); 国家科技重大专项(2012ZX04005-021); 河南省科技重点攻关项目(152102210196)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51105002), National Science and Technology Major Project (2012ZX04005-021) and Key Science and Technology Project of Henan Province of China (152102210196)

引文格式: 孔令豪, 陈常东, 张平余, 等. 磷铜片表面构建超疏水 Cu_2O 纳米结构及其超疏水-亲水快速转变[J]. 中国表面工程, 2017, 30(4): 108-116.
KONG L H, CHEN C D, ZHANG P Y, et al. Superhydrophobic cuprous oxide nanostructures on phosphor-copper foil with repid thermal transitions from superhydrophobicity-to-hydrophilicity[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(4): 108-116.

0 引言

超疏水和亲水是两种截然相反的浸润状态, 不可能在同一表面同时存在, 然而刺激响应性分子可以随着温度^[1-4]、pH^[5-9]、light^[10-13]、平衡离子浓度^[14]、周围气氛^[15]等外界环境的物理或者化学变化而改变。ZnO 是研究较早的响应性材料, 纳米 ZnO 薄膜暴露于紫外光下, 浸润性可实现从亲水性到疏水性的切换。利用响应性分子构建响应性表面可实现表面浸润性的响应性变化, 响应性表面由于具有特殊的响应浸润性, 在抗菌^[11]、医学^[15]、智能器件^[16]、生物^[17]和智能控制^[18]等领域有潜在的应用, 近年来受到人们极大的关注。

温度响应性表面是指通过外界温度的变化来控制表面的浸润性。一个典型的例子就是 PNIPAAm(聚异丙基丙烯酸胺), 这种聚合物低于和高于它们的 LCST(低临界溶解温度)显示不同的分子构象。在低于 LCST(32~33 °C)时, PNIPAAm 分子链呈现出一种疏松的曲线模式, 这时分子间作用力主要为氨基、羟基和水分子之间的氢键, 相应的薄膜变得亲水; 当温度升高到 LCST 温度以上, 这些 PNIPAAm 链显示一种密堆砌的构造, 这样使得分子间氢键排斥水分子, 表面变为疏水。石峰等人^[18]制备了一种热响应性智能装置, 该装置可以随着温度的升高和降低实现潜水和上浮的响应变化。其原因在于当系统温度高于/低于 LCST 时表面可实现超亲水到超疏水的响应变化, 当温度高于 LCST 时, 加入双氧水, 双氧水分解产生气泡驱动该智能装置上浮到水面, 该装置可用于微电脑智能控制和人工智能领域。近来, 很多学者发现将温度响应分子与其他类响应分子复合在一起, 可以实现表面的多响应浸润性变化。危岩等人^[9]在不锈钢网表面构筑了响应性水凝胶涂层, 该涂层可以在特定的温度和 pH 值下表现出超亲水和水下超疏油特性, 可实现在油水混合物中选择性分离水, 并且可以控制温度和 pH 值实现水和油的有序透过和收集。该材料创造了一个全新的智能可控多响应油水分离领域。尽管这些智能温控响应材料可以实现温度或者多响应性变化, 实现在各个领域的潜在应用, 但制备过程往往需要大型设备, 耗时耗力, 制备成本高昂, 限值了这些智能表面的商业应用。

WANG 等人^[19]在黄铜粗糙表面接枝硬脂酸,

然后通过加热热解的方式实现表面的超疏水和超亲水的快速转变。当温度升高到 350 °C, 表面的硬脂酸分解, 表面显示超亲水。热解后的表面重新修饰硬脂酸可恢复其超疏水特性, 以此实现表面浸润性的快速转变。该方法的优点在于制备方法简单, 不需要响应性聚合物分子, 但其热解温度高达 350 °C, 过高的响应温度会增加试验难度和提高制备成本。因此, 一种能在较低温下实现表面浸润性的快速转变的智能表面非常值得期待。

针对热浸润性转变材料制备成本高昂, 热转变温度高等问题, 文中提出了一种简单的蒸馏水浸渍的方法制备热浸润性转变材料, 该方法利用磷铜片在蒸馏水中自发氧化生成 Cu_2O 纳米棒状结构, 随后表面改性而实现表面的超疏水特性。该表面可实现在较低的温度下热浸润性转变, 并且热转变过程稳定、快速, 是一种简单、低成本热浸润性快速转变材料的制备方法。该材料具有热转变温度低、转变快速稳定等优点, 有望在微控制和智能器件等领域实现应用。

1 材料与方法

1.1 试验原料

磷铜片: 铜含量: 质量分数 85%~95%, 锡含量: 质量分数 5%~15%, 磷铜片厚度: 0.2 mm; 丙酮: 质量分数 $\geq 99.5\%$, 分析纯; 乙醇: 质量分数 $\geq 99.7\%$, 分析纯; 硝酸: 质量分数 65.0%~68.0%, 分析纯; 正十二烷基硫醇: 纯度 $\geq 98.0\%$, 化学纯。水: 蒸馏水。

1.2 超疏水磷铜片表面的制备

配制 0.1 mol/L 稀硝酸溶液和 0.1 mol/L 十二烷基硫醇乙醇溶液待用。将磷铜片截成 1 cm×0.5 cm 试片, 用丙酮和乙醇各超声清洗 20 min, 彻底去除表面有机污染物, 再浸入已配置好的 0.1 mol/L 稀硝酸溶液中超声 20 min 去除表面氧化物, 取出后 N_2 吹干。将清洗干净的磷铜片室温下(约 30 °C)浸入到蒸馏水中反应 3 h, 在其表面沉积 Cu_2O 晶体, 取出后 N_2 吹干。紧接着浸入到 0.1 mol/L 十二烷基硫醇乙醇溶液反应 10 min 实现表面化学改性。反应结束后, 用乙醇冲洗数遍后 N_2 吹干待用。

1.3 快速浸润性转变

制备好的磷铜片放入 165 °C 烘箱加热 30 min,

取出用乙醇冲洗3遍后, N₂吹干, 经过热处理的磷铜片用于接触角测试; 将经过热处理的磷铜片再次浸入到 0.1 mol/L 十二烷基硫酸乙醇溶液反应 10 min, 取出用乙醇冲洗数遍后 N₂吹干, 对其进行接触角测试。重复上述过程 5 次。

1.4 超疏水表面的表征

用场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7001 LV, 日本)观察试样的表面形貌。用 X 射线光电子能谱(XPS, Axis Ultra X-ray photoelectron spectroscope, 英国)分析试样的表面成分和化学状态, 选用 Al-K α 线作为激发源($h\nu=1486.6$ eV), 以 C 1s 结合能 284.8 eV 作内标。用 X 射线粉末衍射仪(XRD, X' Pert Pro MPD, Philips, 荷兰)分析试样的晶体结构参数。用接触角测试仪(Dropmaster 300, Kyowa Interface Science, 日本)测量水滴在

试样表面的接触角, 取 4 μ L 蒸馏水为探测液, 在试样表面选 5 个不同位置进行测定求平均值。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌及浸润性能分析

图 1 是磷铜片表面制备 Cu₂O 纳米结构流程图示意图。该方法与磷铜网表面构建 Cu₂O 纳米结构相同^[20], 区别在于反应温度增加到了 30 $^{\circ}$ C, 但试验现象相同, 即随着蒸馏水浸渍时间的增加, 磷铜片表面生成的新物质包裹于磷铜片表面使其逐渐失去金属光泽。

图 2 为蒸馏水浸渍前后磷铜片表面的 EDS 能谱。由图可见, 清洗干净的磷铜片表面(图 2(a)(b))只出现了 Cu 和 Sn 的峰, 表明磷铜片表面主要成分包含 Cu 相和 Sn 相; 而磷铜片经过蒸馏水浸泡 3 h 之后, 图 2(c)(d)EDS 图谱中出现了明显的 O 峰,

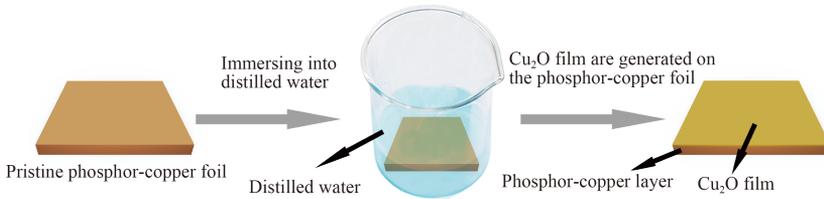
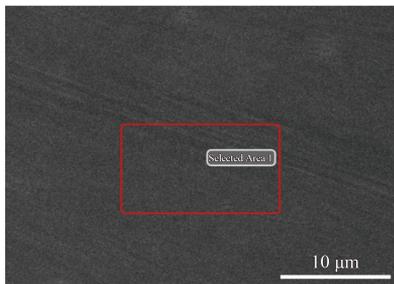
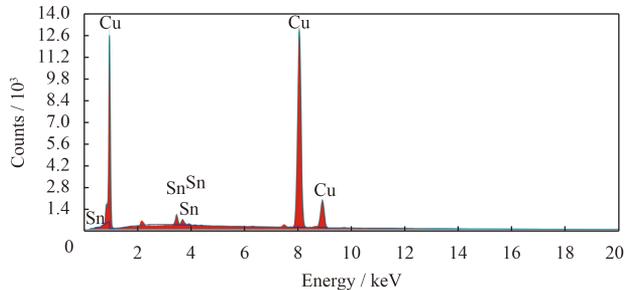


图 1 磷铜片表面制备 Cu₂O 纳米结构流程图示意图

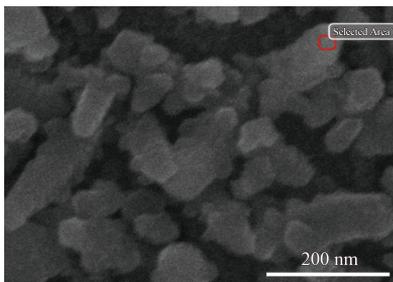
Fig.1 Schematic illustration of the formation of Cu₂O nanostructures on phosphor-copper foil



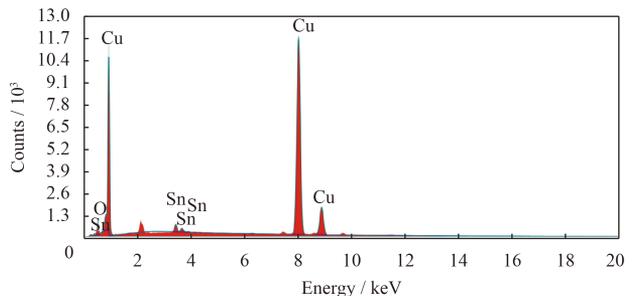
(a) Surface morphology of pristine phosphor-copper foil



(b) EDS of marked area in (a)



(c) Surface morphology of as-prepared phosphor-copper foil



(d) EDS of marked area in (c)

图 2 磷铜片表面构建 Cu₂O 纳米结构前后的 EDS 能谱

Fig.2 EDS of the phosphor-copper foil before and after construction of Cu₂O nanostructure

表明有氧参与了表面的化学反应, 表面发生了氧化反应。

蒸馏水浸泡前后磷铜片表面晶体结构的 XRD 分析如图 3。可以看出, 磷铜片在浸泡之前只包

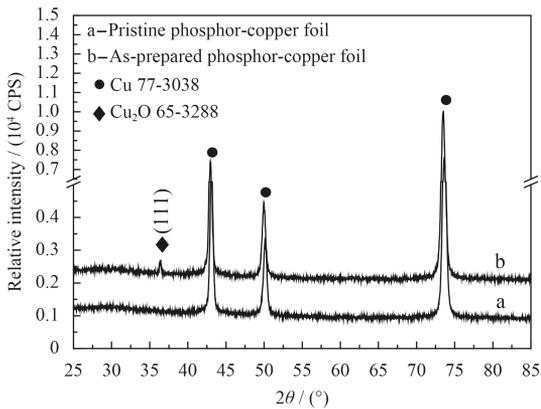
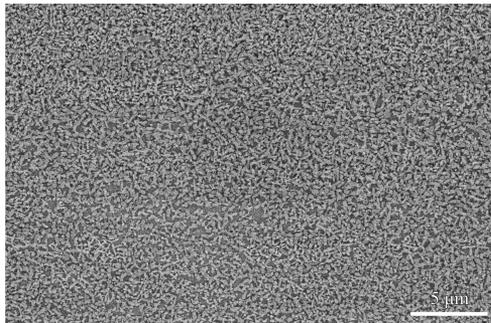
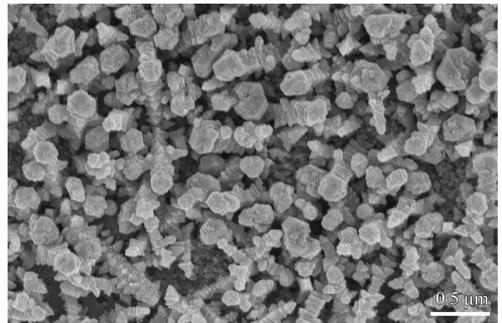


图3 磷铜片表面制备 Cu_2O 纳米结构前后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the phosphor-copper foil before and after construction of Cu_2O nanostructure



(a) Low magnification



(b) High magnification

图4 磷铜片表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of as-prepared phosphor-copper foil

2.2 磷铜片表面 Cu_2O 纳米结构的生成机理

磷铜片前处理过程包括两个步骤: ①由丙酮去除表面的有机污染物; ②由 HNO_3 水溶液去除表面的氧化物和无机污染物。研究发现, 硝酸清洗过程中表面发生了 Sn 溶解, 在磷铜片表面形成许多“微坑”, 这些“微坑”可认为是表面缺陷点位, Cu_2O 纳米结构的生成是表面快速腐蚀(氧化)产物, 其腐蚀机理类似于铜管局部腐蚀的机理^[21]。磷铜片表面的“微坑”作为原电池反应的阳极使铜溶解, 而相邻的铜相作为阴极使氧还原, 因此使得氧化过程通过式(1)的阳极反应和式(2)的阴极反应在缺陷部位优先进行, 即:



含立方体铜相(以小圆点标注的, JCPDS card No. 77-3038), 这表明磷铜片表面主要成分为铜单质。当然在磷铜片表面还包含 5%~15% 的 Sn 相, 可能由于结晶性差的原因, 在 XRD 图谱中未出现相应的 Sn 的衍射峰。蒸馏水浸泡 3 h 后, 试样表面的 XRD 图谱出现了一个明显的衍射峰, 对应于(以菱形标注, JCPDS Card No. 65-3288)单斜体氧化亚铜相, 这表明磷铜片表面有 Cu_2O 晶体结构生成。

图 4 是磷铜片表面场发射 SEM 形貌, 从图中可以看到, 磷铜片表面生成了 Cu_2O 棒状纳米结构, 如图 4(a)所示, 纳米结构质地均匀排列整齐。高倍观察(见图 4(b))发现纳米棒状结构直径在 100~250 nm 之间, 多数呈现竖直排列, 粒径较为均一。棒状结构表面不光滑, 有台阶结构或微凸起, 表面还有少量圆形颗粒状结构伴随在纳米棒状结构周围, 形成了一种阶层性粗糙表面。

OH^- 在阴极形成, 通过迁移和扩散到阳极, 通过式(3)和(4)形成 Cu_2O 纳米结构, Cu_2O 会首先在磷铜片表面缺陷处成核并逐渐长大。



该 Cu_2O 纳米结构是表面自发氧化产物, 在空气中表面有极微量的 Cu_2O 会进一步氧化为 CuO , 此双层结构具有一定的稳定性, 阻止了表面进一步的腐蚀(氧化), 因此, 该表面在空气中具有一定的稳定性。同时 Cu_2O 纳米结构在蒸馏水中具有一定的稳定性。选取特征样品做蒸馏水浸泡试验, 发现样品经 3 个月的浸泡后, 表面形貌及其浸润性能未发生明显变化。

2.3 表面浸润性快速转变及表面成分分析

Cu_2O 为亲水性氧化物, Cu_2O 纳米棒状结构及其表面的纳米级微突触共同构成了磷铜片表面的双重复合粗糙度结构, 根据 Cassie 方程, 表面粗糙度会增强表面的浸润性, 也就是说粗糙表面能够增加亲水性表面的亲水性和疏水表面的疏水性。如图 5(a)所示, 制备好的磷铜片表面水的接触角约为 0° , 小水滴会快速渗入并铺展开, 表现出超亲水特性。将制备好的磷铜片浸入到 0.1 mol/L 十二烷基硫醇溶液中反应 10 min 以实现表面的化学改性, 如图 5(b)所示, 化学改性后磷铜片表面对水的接触角为 $158.7^\circ \pm 1.1^\circ$, 小液滴在该表面几乎呈现球形, 表现出优异的超疏水性能。

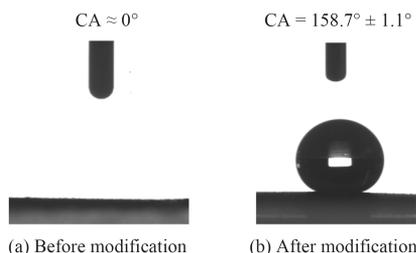


图 5 十二烷基硫醇表面化学改性前后磷铜片表面的静态接触角
Fig.5 Contact angle of the as-prepared phosphor-copper foil surfaces before and after modification with 1-dodecanethiol

图 6(a) 是制备的磷铜片表面化学改性前后的 XPS 全谱图, 两个样品都在 75.1 eV ($\text{Cu } 3\text{p}$ 峰位), 122.4 eV ($\text{Cu } 3\text{s}$ 峰位), $\text{Cu } 2\text{p}$ 双峰 (932.4 eV $\text{Cu } 2\text{p}_{3/2}$ 峰位和 952.4 eV 的 $\text{Cu } 2\text{p}_{1/2}$ 峰位), 486.1 eV ($\text{Sn } 3\text{d}_{5/2}$ 的峰位), 531.1 eV ($\text{O } 1\text{s}$ 峰位)和 284.8 eV ($\text{O } 1\text{s}$ 峰位)出现了特征峰。其中 $\text{Sn } 3\text{d}_{5/2}$ 峰来源于磷铜片表面的 Sn 相。XPS 图谱中的氧来源于 Cu_2O , 但需要考虑表面吸附氧对 XPS 图谱的影响。图 6(b)是 Cu_2O 纳米结构接枝十二烷基硫醇前后的 $\text{O } 1\text{s}$ 的高分辨 XPS 图谱。由图可以看出, $\text{O } 1\text{s}$ 吸收峰由两个峰位分别在 530.1 eV 和 531.7 eV (531.9 eV) 拟合而成, 分别对应于 Cu_2O 晶体的晶格氧和晶体表面的吸附氧^[22]。这表明, Cu_2O 纳米结构表面存在大量的吸附氧, 这可能是由于 Cu_2O 纳米棒状结构表面有更多的纳米级凹坑和凸起, 提供了大的比表面积和吸附点, 能够吸附更多的氧。前后比较可以发现, 接枝前后 530.5 eV 位置对应的晶格氧明显减少, 这表明 Cu_2O 与十二烷基硫醇发生化学键合使 Cu_2O 纳米棒状结构参与反应并出现急剧减少。

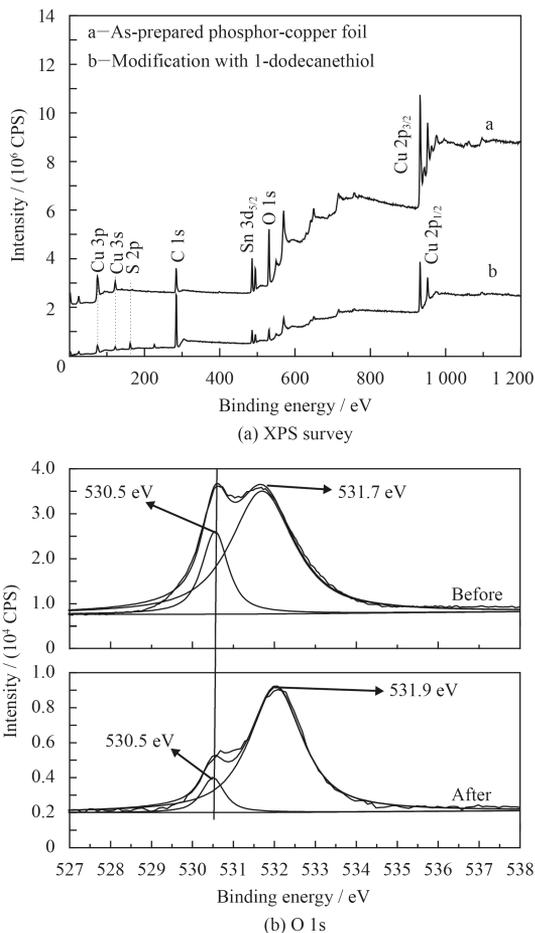


图 6 磷铜片表面化学改性前后的 XPS 全谱图和 $\text{O } 1\text{s}$ 高分辨拟合 XPS 图谱

Fig.6 XPS survey spectra and $\text{O } 1\text{s}$ region of as-prepared phosphor-copper foil before and after being modified with 1-dodecanethiol

为了进一步了解 Cu_2O 纳米结构接枝十二烷基硫醇后的 S 元素的化学状态。采集了 S 元素的高分辨 XPS 数据, 如图 7 所示, S 元素的 XPS 图谱由 2 个主峰构成, 其中 $\text{S } 2\text{p}$ 在 162.1 eV 峰位位置对应于 RS-Cu 基团^[23], 主要来源于硫醇和 Cu(I) 的反应:



同时, $\text{S } 2\text{p}$ 在 163.3 eV 峰位位置来源于磷铜片表面物理吸附的十二烷基硫醇^[24]。这些数据进一步证实了磷铜片表面生成了 Cu_2O 纳米晶体结构, 同时纳米晶体结构与十二烷基硫醇反应产生了很强的化学键合, 使表面得到化学改性。

温度响应性表面可通过控制温度实现表面浸润性响应变化, 目前多数温度控制浸润性表面需要在制备过程中加入温度响应性分子, 这类化合

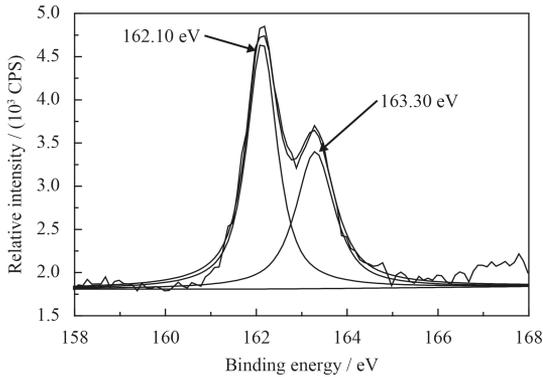


图7 Cu_2O 纳米结构接枝十二烷基硫醇后的 S 2p 的高分辨拟合 XPS 图谱

Fig.7 High-resolution XPS spectra of S 2p region of as-prepared Cu_2O nanostructures modified with 1-dodecanethiol

物通常价格比较昂贵, 制备方法也较为复杂, 文中在蒸馏水中制备了 Cu_2O 纳米棒状结构, 经硫醇表面改性后实现了优异的超疏水性能, 有趣的是将超疏水磷铜片放入 $165\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中加热 30 min , 取出后用乙醇冲洗数遍, N_2 气吹干, 对其表面浸润性表征发现, 磷铜片表面由超疏水状态(接触角 $158.7^\circ \pm 1.1^\circ$) 转化为亲水状态(接触角 $85.6^\circ \pm 3.1^\circ$), 实现了表面从超疏水到亲水的快速转变。随后将热处理过的磷铜片浸入到 0.1 mol/L 十二烷基硫醇溶液中反应 10 min , 可以重新恢复其的超疏水状态 $156.9^\circ \pm 1.4^\circ$ 。如图 8 所示, 图 8(a) 是 5 次循环对应的接触角的变化曲线, 图 8(b) 是超疏水磷铜片表面热处理前后对水的接触角的光学照片。从图中可以发现, 经过 5 次表面改性-加热的循环过程, 磷铜片表面实现了由超疏水到亲水的热浸润性的快速转变, 整个浸润性超疏水-亲水-超疏水的转变过程在 1 h 内完成, 并且其浸润性未随着循

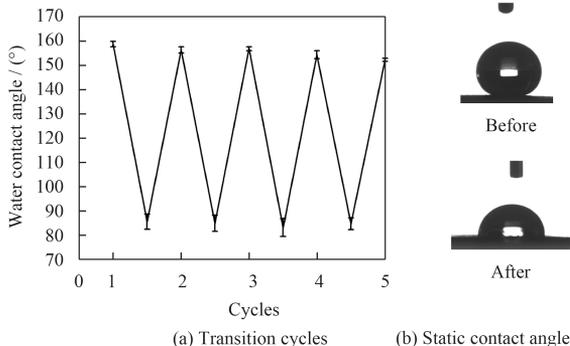


图8 制备的超疏水磷铜片通过加热和表面修饰实现浸润性快速周期变化

Fig.8 Fast wetting transition cycles on the phosphor-copper foil realized by modification and annealing

环次数的增加而出现起伏, 表现出良好的重复性。该热浸润性转变表面的优点在于: ①可实现表面的快速浸润性转变; ②整个制备过程都在溶液中进行, 无需特殊的设备, 操作简便; ③不需要特殊的热响应性分子就可以实现超疏水到亲水的快速转变; ④热转变温度低。

2.4 表面浸润性快速转变机理分析

对热浸润性转变前后的样品进行 XPS 图谱分析, 研究其浸润性随温度变化的机理, 如图 9 所示。图 9 曲线 a 是硫醇修饰的样品的 XPS 图谱, 该样品 C 1s 峰强较强, 并且样品表面的 C 元素含量达到了 94%; 图 9 曲线 b 是经过热处理样品的 XPS 图谱, 其 C 1s 峰强变弱, 同时样品表面的 C 元素含量下降到 64%; 图 9 曲线 c 是热处理后的样品重新经硫醇修饰后表面的 XPS 图谱, 如图所示, C 1s 峰强重新变强, 并且表面 C 元素的含量增加到 92%。磷铜片经表面改性—加热, 表面对水的接触角也实现了超疏水—亲水—超疏水的转变, 此时表面 C 元素含量也经历了 94%—64%—92% 的转变, 这表明表面 C 元素的含量变化可能对表面浸润性的转变起到了关键性作用。

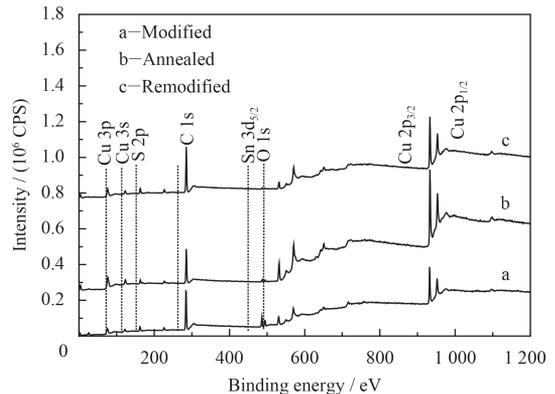


图9 磷铜片表面的 XPS 图谱

Fig.9 XPS survey spectra of the phosphor-copper foil surface

图 10 是超疏水磷铜片经过 $165\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后的样品表面的场发射 SEM 形貌, 从图中可以发现, Cu_2O 纳米结构的形貌在热处理前后变化很小, 主要变化为伴随在纳米棒状结构周围的 Cu_2O 小颗粒减少, 这可能是由于小颗粒与硫醇化学键和加热共同作用的结果。但整体上磷铜片表面的 Cu_2O 纳米棒状结构及其微凸起变化不大, 因此, 超疏水磷铜片在经历了 5 次超疏水-亲水热转变后

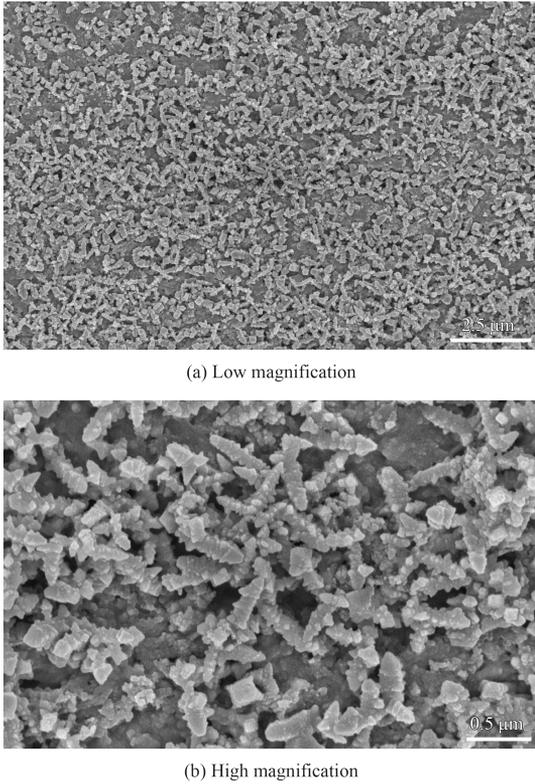


图 10 磷铜片表面 Cu_2O 纳米结构在 $165\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱加热 30 min 后形貌

Fig.10 Morphologies of Cu_2O nanostructure on phosphor-copper foil annealed in a oven at $165\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min

表面的浸润性并没有显著变化。

图 11 是磷铜片在表面改性-加热整个过程中的 Cu 2p 的高分辨 XPS 图谱,从图中可以发现 Cu_2O 纳米结构经十二烷基硫醇表面改性后,由于表面的 C 含量增加,导致 Cu 2p 峰强减弱。当改性后的基片经过烘箱 $165\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, C 峰减弱同时 Cu 2p 峰强增强,这表明磷铜片表面的烷基

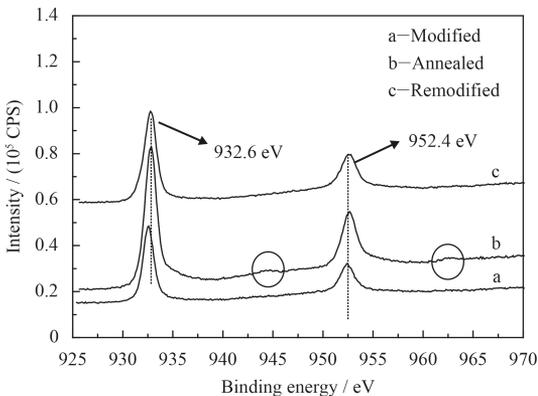


图 11 磷铜片表面的 Cu 2p 的高分辨 XPS 图谱

Fig.11 High-resolution XPS spectra of Cu 2p region on the phosphor-copper foil

链可能遭到破坏。如图 11 所示,热处理完成的样品表面出现了微弱的 Cu^{2+} (942 eV 和 962 eV 双峰),证明在热处理过程中表面的 Cu_2O 部分转化为 CuO (黑色圆圈标注的位置)。将热处理后的基片重新表面修饰十二烷基硫醇,可以看到 Cu 2p 峰强减弱,并且 Cu^{2+} 双峰消失,这表明硫醇能使表面的 Cu^{2+} 转化为 Cu^{+} [25-26]。

磷铜片实现表面化学改性主要来源于 Cu_2O 晶体与硫醇的化学键合和表面吸附的硫醇分子,由于前述磷铜片表面 XPS 数据证实了加热处理后表面 C 元素含量急剧减少,因此在加热前后, S 2p 元素的化学状态对于分析表面的热响应机理非常关键,图 12 是磷铜片在表面改性-加热过程中的 S 2p 元素的高分辨 XPS 图谱。图片上部是改性后的磷铜片的 S 2p 的拟合 XPS 图谱,其中在 162.1 eV 和 163.3 eV 的峰位分别归属于 CuS 和 RSSR ,它们分别代表硫醇与表面的 Cu_2O 纳米结构化学键合的产物和表面物理吸附的硫醇。图片下部是热处理后的磷铜片的 S 2p 的拟合 XPS 图谱,其中在 162.1 eV 归属于 CuS , 163.3 eV 位置没有出现特征峰,表明表面物理吸附的硫醇在热处理后消失,这可能是因为十二烷基硫醇的沸点在 $165\sim 169\text{ }^\circ\text{C}$,加热过程使其汽化,这也是其表面 C 含量降低的一个原因。而 163.1 eV 位置可能是 RSSR (双硫化合物)产生的峰 [27],该峰峰强较强,表明在加热过程中出现了大量双硫化合物,并且随着表面乙醇清洗过程,导致 RSSR 从磷铜片表面脱落,最终导致表面 C 含量由 90% 多降低到

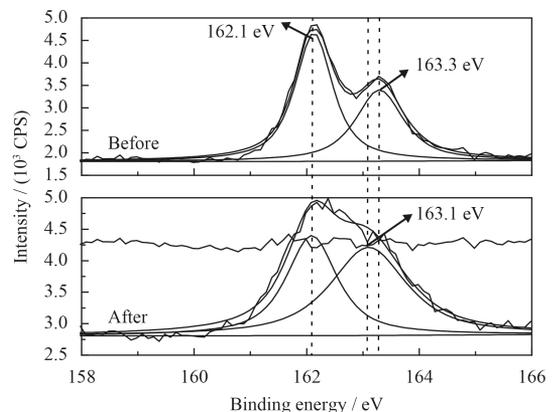


图 12 Cu_2O 纳米结构接枝十二烷基硫醇前后的 S 2p 的高分辨 XPS 图谱

Fig.12 High-resolution XPS spectra of S 2p region of the modified phosphor foil and annealed phosphor foil

60%左右。XPS 数据显示磷铜片表面存在一部分未遭到破坏的烷基链。同时加热过程产生的 RSSR 会有少量物理吸附于磷铜片表面(XPS 数据对应于 163.1 eV 位置), 这都会降低表面的自由能, 使得表面处于亲水状态, 但又接近于疏水状态。因此, 表面加热过程产生的双硫化合物及其脱落促使其表面由超疏水状态转变为亲水状态。

3 结 论

(1) 通过一种简单的蒸馏水浸渍的方法在磷铜片表面制备致密规整的棒状 Cu_2O 纳米结构, 该方法具有操作简单、反应时间短、廉价、环境友好、不需要特殊的设备和特殊的仪器, 反应条件温和等优点。

(2) 制备的磷铜片经十二烷基硫醇表面改性后可实现优异的超疏水性能, 并且该表面可在较低的温度(165 °C)下快速实现表面浸润性转变。

(3) 在高温下, 表面生成了大量的双流化合物, 双流化合物随着表面清洗而脱落, 导致表面浸润性的变化。

(4) 这种热浸润性转变表面具有不需要特殊的响应性分子、转变温度低、制备成本低等优点。可用于热浸润性转变表面的规模化制备, 有望在绿色制造、智能控制和智能器件等领域找到潜在的应用。

参考文献

- [1] HOOK A L, CHANG C Y, SCURR D J, et al. Thermally switchable polymers achieve controlled escheric hia coli detachment[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2014, 3(7): 1020-1025.
- [2] SONG W, LI H, WANG C, et al. Design of multi-stage thermal responsive wetttable surface[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2014, 1(6): 1400009.
- [3] CAO Y, LIU N, FU C, et al. Thermo and pH dual-responsive materials for controllable oil/water separation[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2014, 6(3): 2026-2030.
- [4] WU Z L, WEI R, BUHUIN A, et al. Stimuli-responsive topological change of microstructured surfaces and the resultant variations of wetting properties[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2013, 5(15): 7485-7491.
- [5] LU Y, SARSHAR M A, DU K, et al. Large-amplitude, reversible, pH-triggered wetting transitions enabled by layer-by-layer films[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2013, 5(23): 12617-12623.
- [6] WU Y, LIU Z, LIANG Y, et al. Switching fluid slippage on pH-responsive superhydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2014, 30(22): 6463-6468.
- [7] JU G, CHENG M, SHI F. A pH-responsive smart surface for the continuous separation of oil/water/oil ternary mixtures[J]. *NPG Asia Materials*, 2014, 6(7): 1-6.
- [8] XIAO M, CHENG M, ZHANG Y, et al. Combining the marangoni effect and the pH-responsive superhydrophobicity-superhydrophilicity transition to biomimic the locomotion process of the beetles of genus *stenus*[J]. *Small*, 2013, 9(15): 2509-2514.
- [9] CHENG M, LIU Q, JU G, et al. Bell-shaped superhydrophilic-superhydrophobic-superhydrophilic double transformation on a pH responsive smart surface[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(2): 306-310.
- [10] PARK J, LEE S, LEE J, et al. A light incident angle switchable ZnO nanorod memristor: reversible switching behavior between two non-volatile memory devices[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(44): 6423-6429.
- [11] LUO R, CAO Y, SHI P, et al. Near-infrared light responsive multi-compartmental hydrogel particles synthesized through droplets assembly induced by superhydrophobic surface[J]. *Small*, 2014, 10(23): 4886-4894.
- [12] SAHOO M, MATHEWS T, ANTONY R P, et al. Physico-chemical processes and kinetics of sunlight-induced hydrophobic \leftrightarrow superhydrophilic switching of transparent N-doped TiO_2 thin films[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2013, 5(9): 3967-3974.
- [13] LI J, HAN Q, ZHANG Y, et al. Optical regulation of protein adsorption and cell adhesion by photoresponsive gan nanowires[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2013, 5(19): 9816-9822.
- [14] HUA Z, YANG J, WANG T, et al. Transparent surface with reversibly switchable wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity[J]. *Langmuir*, 2013, 29(33): 10307-10312.
- [15] SEO J, LEE J S, LEE K, et al. Switchable water-adhesive, superhydrophobic palladium-layered silicon nanowires potentiate the angiogenic efficacy of human stem cell spheroids[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(41): 6985-7127.
- [16] XU L, LU X, LI M, et al. Reversible switching of water-droplet adhesion on a superhydrophobic polythiophene surface[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2014, 1(4): 1400011.
- [17] MURATA H, CUMMINGS C S, KOEPEL R R, et al. Polymer-based protein engineering can rationally tune enzyme Aactivity, pH-dependence, and stability[J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(6): 1919-1926.
- [18] JU G, CHENG M, XIAO M, et al. Smart transportation

- between three phases through a stimulus-responsive functionally cooperating device[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(21): 2915-2919.
- [19] WANG Z W, ZHU L Q, LI W P, et al. Rapid reversible superhydrophobicity-to-superhydrophilicity transition on alternating current etched brass[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2013, 5(11): 4808-4814.
- [20] KONG L, CHEN X, YU L, et al. Superhydrophobic cuprous oxide nanostructures on phosphor-copper meshes and their oil-water separation and oil spill cleanup[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2015, 7(4): 2616-2625.
- [21] NOTOYA T. Localized corrosion in copper tubes and the effect of anti-tarnishing pretreatment[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1991, 10(7): 389-391.
- [22] YAO K X, YIN X M, WANG T H, et al. Synthesis, self-assembly, disassembly, and reassembly of two types of Cu_2O nanocrystals uniaxially oriented on {001} and {110} planes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(17): 6131-6144.
- [23] DEROUBAIX G, MARCUS P. X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1992, 18(1): 39-46.
- [24] CASTNER D G. X-ray photoelectron spectroscopy sulfur 2p study of organic thiol and disulfide binding interactions with gold surfaces[J]. *Langmuir*, 1996, 12(21): 5083-5086.
- [25] DILIMON V S, DENAYER J, DELHALLE J, et al. Electrochemical and spectroscopic study of the self-assembling mechanism of normal and chelating alkanethiols on copper[J]. *Langmuir*, 2012, 28(17): 6857-6865.
- [26] SUNG M M, SUNG K, KIM C G, et al. Self-assembled monolayers of alkanethiols on oxidized copper surfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(10): 2273-2277.
- [27] BAIN C D, BIEBUYCK H A, Whitesides G M. Comparison of self-assembled monolayers on gold: coadsorption of thiols and disulfides[J]. *Langmuir*, 1989, 5(3): 723-727.

(责任编辑: 常青)

• 本刊讯 •

2017 全国粉末冶金学术会议将在南京召开

为全面展示我国粉末冶金行业最新的学术水平与科技成果, 加强科技工作者在粉末冶金领域的交流与合作, 促进我国粉末冶金事业的发展。由中国粉末冶金七协、学会联合主办, 中国机械通用零部件工业协会粉末冶金分会承办的“2017 年全国粉末冶金学术会议”将于 2017 年 9 月 2-5 日在南京召开。届时将邀请专家、学者和企业家出席大会, 欢迎广大粉末冶金科技工作者踊跃参会交流。

会议内容包括但不限于: ①粉末冶金材料技术; ②粉末冶金基础理论; ③粉末冶金制备技术; ④成形烧结与后处理技术; ⑤粉末冶金装备, 模具设计及其应用; ⑥粉末冶金零件及制品; ⑦难熔金属及硬质合金; ⑧摩擦及减摩材料; ⑨磁性材料和电工材料; ⑩粉末注射成形技术; ⑪3D 打印技术; ⑫多孔材料; ⑬粉末冶金智能制造与网络技术; ⑭其它与粉末冶金领域相关的新材料、新技术、新装备、新产品等方面的研究成果。

会议将出版论文集并择优推荐至《粉末冶金技术》、《粉末冶金工业》和《粉末冶金材料科学与工程》等刊物发表, 要求用 word 排版 6000 字以内。联系邮箱: cmpma@126.com; 联系电话: 010-68596299、010-68519230。

(本刊编辑部 供稿)