

# 氢气泡模板电沉积法制备三维多孔超疏水 氧化铅膜

李超, 李则林

(湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081)

**摘要:** 应用阴极析氢气泡模板电沉积法分别在紫铜片和黄铜网上沉积了三维多孔铅膜, 再灼烧氧化成多孔氧化铅膜, 用扫描电子显微镜和 X-射线衍射分析了氧化铅膜的表面形貌及物相组成。该氧化膜表面显示出超疏水性, 水滴在其表面的接触角最高达到 155°。沉积了多孔氧化铅的铜网同时具有超疏水性和超亲油性。其与水的接触角为 152°, 与煤油的接触角小于 5°, 可用于煤油与水的混合物的分离。

**关键词:** 氢气泡模板; 三维多孔; 接触角; 超疏水。

中图分类号: O64

## Electrodeposition of three-dimensional porous superhydrophobic lead oxide films using hydrogen bubbles as a template

LI Chao, LI Zelin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

**Abstract:** Using cathodic hydrogen bubbles as templates, three dimensional (3D) porous lead films were respectively electrodeposited on the substrates of copper wafers and copper grids, which were then oxidized to porous lead oxides by heating the deposits in the air. Scanning electronic microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were employed to characterize the surface topography and phase composition of the as-prepared porous films. The porous films showed superhydrophobicity and the maximum contact angle reached to 155°. The copper grids covered with the porous lead oxide deposit showed both superhydrophobicity and superoleophilicity and the contact angles were 152° and less than 5° for water and kerosene, respectively. The copper networks can be used in separating the mixture of kerosene and water.

**Key words:** hydrogen bubble dynamic template; three-dimensional pores; lead oxides superhydrophobicity

## 0 引言

浸润性是固体表面的重要特征, 它是由表面的化学组成和微观几何结构共同决定的<sup>[1, 2]</sup>。近年来, 接触角大于 150°的超疏水性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的研究热点之一。超疏水性表面在工农业生产和人们的日常生活中均具有极其广阔的应用前景<sup>[3, 4, 5]</sup>。

描述粗糙表面的超疏水性的模型主要有 Wenzel 的比表面积理论模型<sup>[6]</sup>和 Cassie 的气垫理论模型<sup>[7]</sup>。最近, 江雷研究小组通过研究自然界中荷叶及水稻叶的表面、水黾的脚、水鸟的羽毛等具有超强的疏水性和自洁净功能的物体发现<sup>[8]</sup>: 微米/纳米的阶层结构是引起表面超疏水性质的根本原因, 尤其是微米乳突上的纳米结构, 对超疏水性质起到重要作用<sup>[9, 10, 11]</sup>。

基金项目: 国家自然科学基金(20673103; 21003045); 教育部博士点基金(20104306110003)

作者简介: 李超(1983), 男, 硕士研究生, 纳米电化学

通信联系人: 李则林(1955), 男, 教授, 电化学. E-mail: lizelin@hunnu.edu.cn

在疏水材料表面构建粗糙结构，或在微/纳结构表面修饰低表面能物质，均可使固体表面具有超疏水性<sup>[12]</sup>。制备微/纳结构表面的主要方法有：化学气相沉积法、阳极氧化法、溶胶-凝胶法、相分离法和模板挤压法等<sup>[13]</sup>。

本文采用氢气泡模板电沉积法，在紫铜片和黄铜网上沉积三维多孔铅，再经灼烧氧化得到三维多孔氧化铅薄膜，即可获得超疏水性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和材料

乙酸铅（分析纯），浓硫酸（分析纯），氢氧化钠（分析纯），浓盐酸（分析纯），丙酮（分析纯），99.9%紫铜片，400 目黄铜网，704 硅胶，200# 砂纸。

### 1.2 电沉积实验

电沉积采用 CHI600C 电化学工作站（上海辰华）。电解池为三电极系统，铜片或铜网为工作电极，饱和硫酸亚汞为参比电极，Pt 片为对电极。

**紫铜片上三维多孔超疏水氧化铅膜的制备：**将纯度为 99.9% 的紫铜片裁剪成  $0.5\text{ cm} \times 5.5\text{ cm}$  规格后，用砂纸打磨光滑，在  $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中浸泡去除氧化层，待干燥后用 704 硅橡胶进行封胶，留出  $0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$  单面作为沉积基底，洗净干燥后备用。根据文献<sup>[14]</sup>及作者实验，本文选择  $8\text{ mmol/L PbAc}_2 + 2\text{ mol/L HCl}$  的混合溶液作为基础镀液，镀液温度为室温（约  $20^\circ\text{C}$ ）。紫铜片工作电极面积为  $0.25\text{ cm}^2$ ，实验前铜片应再次经过除油，稀盐酸侵蚀和二次水超声清洗。电沉积电流密度为  $0.8\text{ A/cm}^2$ ，沉积时间分别为 50 s、100 s、150 s 和 200 s。实验结束后，取出铜片，用二次水反复清洗后干燥，将铜片去胶，在箱式高温烧结炉中  $200^\circ\text{C}$  下灼烧氧化 2 h。

**黄铜网上超疏水三维多孔氧化铅薄膜的制备：**实验条件与铜片相同，铜网使用前经过除油，稀盐酸侵蚀和二次水超声清洗。沉积面积为  $0.25\text{ cm}^2$ ，电流密度为  $0.8\text{ A/cm}^2$ ，沉积时间为 200 s。实验完成后用二次水清洗数次后干燥。干燥后将铜网去胶，在箱式高温烧结炉中  $200^\circ\text{C}$  下灼烧氧化 2 h。

### 1.3 三维多孔氧化铅薄膜的表征

表面形貌用扫描电子显微镜表征（KYKY2800B，中科科仪），加速电压为 20 kV；物相用 X-射线粉末衍射仪 (PW3040/60, 荷兰 Philips 公司) 表征，Cu K $\alpha$  靶，管电压 40 kV，管电流 40 mA，2 范围从  $10^\circ$  到  $90^\circ$ ，扫描速率  $0.2^\circ\text{ s}^{-1}$ 。接触角在接触角测量仪 (JC2000C1 上海中辰) 上用量角法进行测量，误差为  $\pm 2^\circ$ 。

## 2 结果和讨论

### 2.1 三维多孔铅膜的形貌

室温下电沉积得到灰黑色疏松的金属铅沉积层，取出后用二次水洗净，在空气中干燥，干燥过程中沉积层逐渐变为淡黄色的氧化铅。灼烧处理后变为白色的氧化铅混合物。图 1 显示的是在紫铜片上沉积 200 s 的金属铅薄膜经灼烧处理 2 h 后的 SEM 照片。从图中可以看出此薄膜呈三维微/纳分层多孔结构。在含  $\text{H}^+$  的溶液中，以较大的电流密度进行电沉积时，阴极有大量的氢气泡析出，形成动态模板，铅纳米粒子在动态模板的空隙间沉积，形成多孔结构。另外，由于纳米颗粒交错堆积而使孔壁呈现乳突结构。

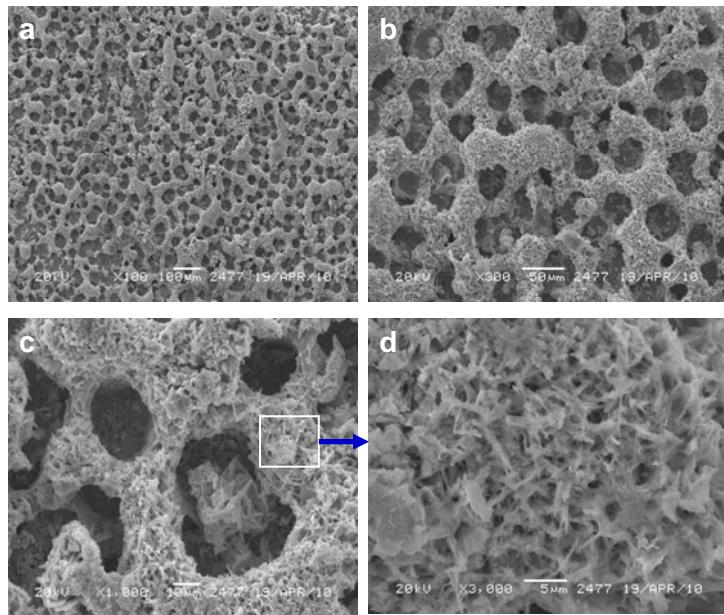


图 1 铜片上不同放大倍率的氧化铅膜的 SEM 照片。其中 (d) 为 (c) 的局部放大图。

80

在黄铜网上沉积的多孔金属铅薄膜热处理后的 SEM 照片见图 2。在铜网上氧化铅薄膜呈现大量多孔粗糙结构，进一步放大的电镜照片显示氧化铅粒子在铜网上呈现颗粒状，铜网原本的孔径未被完全覆盖。

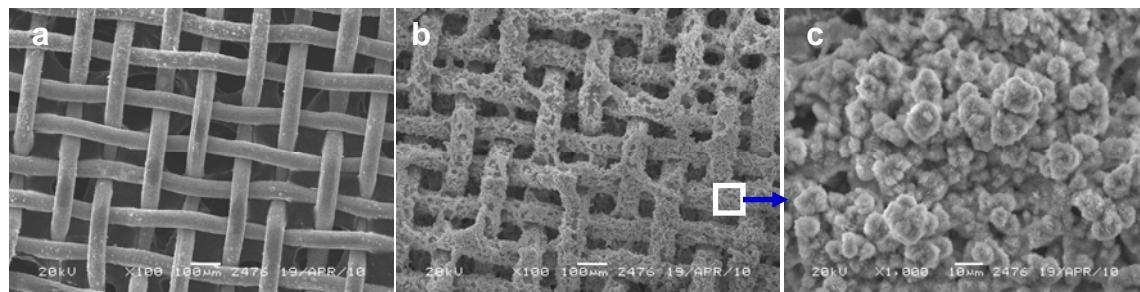
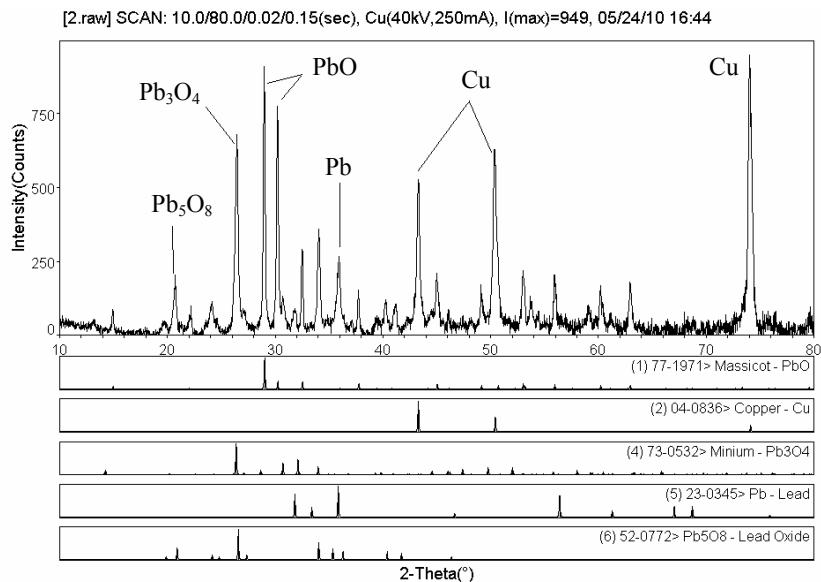


图 2 (a) 铜网及 (b) 沉积氧化铅膜后的 SEM 照片。其中 (c) 为 (b) 的局部放大图。

85

## 2.2 氧化铅膜的物相分析

紫铜片上沉积的铅经热处理后的 X-射线衍射结果如图 3 所示。与图中提供的相关标准图谱对照可以看出，该氧化铅膜中含有  $Pb_3O_4$ 、 $PbO$  和  $Pb_5O_8$  等物相。另外，还有未被氧化的 Pb 和来自基底 Cu 的衍射峰。

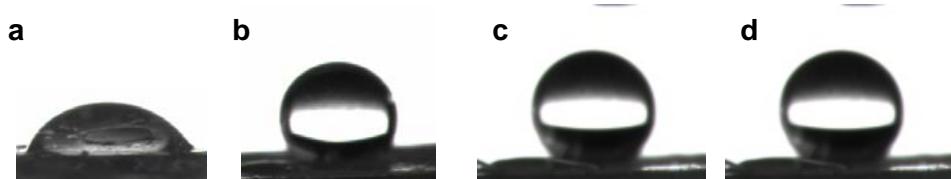


90

图 3 铜片上制备的氧化铅膜的 XRD 图谱。

### 2.3 超疏水性的表征

紫铜片上氧化铅膜的疏水测试：在紫铜片上电沉积时间为 50 s、100 s、150 s、200 s 后的样品，经过灼烧氧化后，冷却至室温，在接触角测量仪下进行接触角测量，测量接触角的水滴体积为 5  $\mu$ L。结果显示于图 4。由接触角测量结果可以得出，随沉积时间的增加，接触角相应增大，最大达到 155°（图 4d）。沉积时间较短时（如 100 s 内），在铜片基底上沉积的铅薄膜厚度较薄，多孔结构不完整，因此不能在较短沉积时间内达到超疏水性的多孔结构。沉积时间为 200 s 时，铅沉积层多孔结构充分发展和完善，孔内容易截留大量气体，而且在孔壁的微米形貌上又增添了许多纳米级的团聚体，因此液-气接触面积的比例增大，形成微-纳米多尺度的类荷叶表面结构。这种表面结构符合 Cassie 理论模型，水滴与表面接触面积分数远小于与空气接触面积，水滴在这种表面上，容易在纳米突起的尖端之间滚动<sup>[7]</sup>，因此有较小的滚动角和较大的接触角。图 5 显示水滴在与氧化铅多孔薄膜（沉积 200 s）接触时，无法使水滴脱离毛细管下落到薄膜表面上，这表明水滴与薄膜之间的粘滞力和滚动角都很小，测量得出的接触角能真实反映出其超疏水性。



105 图 4 铜片基底上不同沉积时间得到的氧化铅薄膜的接触角分别为：(a) 50 s, 87°; (b) 100 s, 107°; (c) 150 s, 147°; (d) 200 s, 155°。

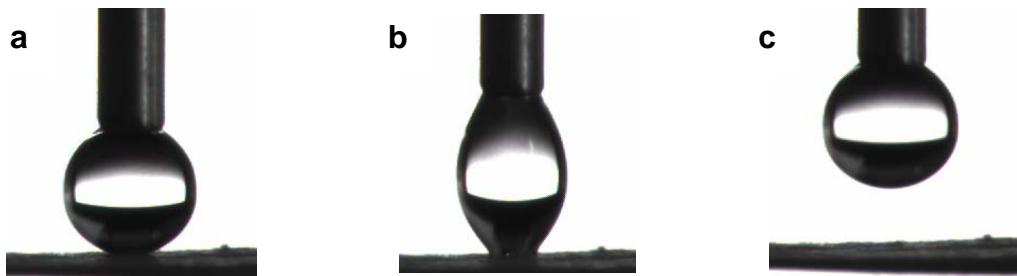


图 5 铜片上多孔氧化铅薄膜的粘附性测试。沉积时间为 200 s。(a)-(c)表示水滴与薄膜从接触到分离的过程。

110 黄铜网上氧化铅膜的疏水、亲油性测试：黄铜网表面氧化铅薄膜具有超疏水性质，与水的接触角可达到  $152^\circ$  (图 6)。同时也具有超亲油性质 (图 7)，接触角小于  $5^\circ$ 。当向覆盖有氧化铅的铜网上滴加煤油时，煤油会浸润铜网悬挂在网，当煤油滴加量达到  $20 \mu\text{L}$  时油滴就会从网底滴落。因此，可以利用这种修饰的铜网的疏水亲油的性质进行油水分离。如需要进一步应用于工业上的含油污水或者含水污油的分离，还需要分析这种处理过的铜网的分离效率和耐腐蚀能力等一系列问题。这些工作还有待进一步深入。  
115

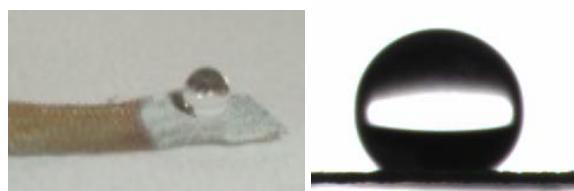


图 6 铜网上多孔氧化铅的疏水照片，水滴体积  $5 \mu\text{L}$ ，接触角  $152^\circ$ 。



图 7 毛细管中的煤油滴接触覆盖有氧化铅薄膜的铜网前后的照片。

### 120 3 结论

应用氢气泡动态模板法可简便地在紫铜片和黄铜网上沉积三维多孔铅薄膜，热处理得到多孔氧化铅薄膜。当电沉积时间为 200 s 时，接触角达到  $155^\circ$ ，且粘滞力小，水滴接触表面也不脱离玻璃毛细管，同时达到了接触角大和滚动角小的双重效果。在铜网上沉积的三维多孔的氧化铅薄膜，同时具有超疏水性和超亲油性。

125

### [参考文献] (References)

- [1] 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 科技导报, 2005, 23(2): 4-8.  
[2] Sun T L, Feng L, Gao X F, Jiang L. Bioinspired surfaces with special wettability[J]. Accounts of Chemical Research, 2005, 38(8): 644-652.  
130 [3] 徐建海, 李梅, 赵燕, 路庆华. 具有微纳米结构超疏水表面润湿性的研究[J]. 化学进展, 2006, 18(11), 1425-1433.  
[4] 王庆军, 陈庆民. 超疏水表面的制备技术及其应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2): 6-10.  
[5] Hale M G, Newton M I. Frenkel's method and the dynamic wetting of heterogeneous planar surfaces[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 206(3): 193-201.

- 135 [6] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1936, 28(8): 988-994.
- [7] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40(5): 546-551.
- 140 [8] Liu M J, Zhang Y M, Jiang L, et al.. Bioinspired superantiwetting interfaces with special liquid solid adhesion[J]. Accounts of Chemical Research, 2010, 3(43): 363-377.
- [9] Feng L, Jiang L. Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force[J]. Langmuir, 2008, 24(8): 4114-4119.
- [10] Gao X F, Yao X, Jiang L. Effects of rugged nanoprotusions on surfac hydrophobicityand water adhesion of anisotropic micropatterns[J]. Langmuir, 2007, 23(9): 4886-4891.
- 145 [11] 田辉, 杨泰生, 陈玉清. 疏水理论研究进展[J]. 山东陶瓷, 2008, 3(31): 7-13.
- [12] 郑黎俊, 乌学东, 吴旦, 等. 表面微细结构制备超疏水表面[J]. 科学通报, 2004, 49(17): 1691-1699.
- [13] 周勤, 王友亮. 超疏水表面制备的研究进展[J]. 广东化工, 2008, 35(10): 65-69.
- [14] 孙亚峰. 氢气泡模板法电沉积制备多孔金属薄膜[D]. 金华: 浙江师范大学, 2006.

150