



## 电沉积快速制备铜枝晶超疏表面

郝丽梅<sup>1</sup>, 闫小乐<sup>1</sup>, 陈志<sup>2</sup>

(1. 西安科技大学 应用物理系, 西安 710054;  
2. 西北工业大学 应用物理系, 西安 710129)

**摘要:** 超疏表面通常采用低表面能和微纳米结构相结合的方法来进行构建。利用含有硫酸铜与硫酸的水溶液, 通过电沉积方法制备微纳尺寸的铜枝晶结构, 然后通过十四酸的无水乙醇溶液修饰晾干后, 制备出阴极超疏水表面。采用傅里叶红外光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM)、X 射线(XRD)、接触角测量仪等测试所制备表面的表面结构、化学组成和超疏特性。结果表明: 制备超疏表面所需的最短时间仅为 20 s, 最大的接触角为 166°, 滚动角小于 2°; 超疏表面由具有致密、规则的铜枝晶结构组成。这种制备超疏表面的方法快速、简单、易操作及成本低, 所制得的超疏表面也易修复, 具有较大的工业应用前景。

**关键词:** 超疏表面; 电沉积; 铜枝晶; 微纳米结构; 接触角

中图分类号: TQ153.14; TG146.2

文献标志码: A

自然界中的许多动植物都具有超疏水特性, 如荷叶、芋头叶等表面具有超疏水自清洁性。1997 年, 德国生物学家 BARTHLOTT 和 NEIHUIS 就通过对自然界的 300 多种植物叶面进行研究, 认为这种自清洁的特征是由粗糙表面上微米的乳突以及表面疏水的蜡状物质的共同存在引起的, 由此创建了“荷叶效应”<sup>[1]</sup>。此后, 超疏水表面研究进入了一个崭新的历史阶段。江雷课题组报道了一个新的发现, 认为在荷叶表面微米结构的乳突上还存在纳米结构, 这种微米和纳米相复合的阶层结构是引起超疏水表面的根本原因, 而且水在这种超疏水表面上具有较大的接触角及较小的滚动角<sup>[2-3]</sup>。例如, 在光滑表面上仅通过改变表面能, 通常只能使接触角最大增加到 120°, 而具有微细粗糙结构的表面的接触角则可超过 150°。因此, 超疏水特性主要取决于化学组成和微观结构, 一般制备超疏水表面可以从两个方面入手: 一方面是在粗糙表面上修饰低表面能物质; 另一方面是在疏水材料表面构建粗糙结构。

目前, 制备方法主要有电化学沉积、化学气相沉积、等离子体刻蚀法、阳极氧化、微弧氧化技术、化学腐蚀、激光处理、化学转移膜法、溶胶凝胶、电纺法、模板法、微机械加工法等等<sup>[4-10]</sup>。然而, 这些方

法还存在一些缺点, 例如昂贵的材料、复杂的工艺控制和需要使用模板剂, 这些都严重阻碍了它在工程中的大规模应用。因此, 采用一种高效、价廉、简单、方便的方法来构造合适的粗糙的表面结构, 在工业大尺度的应用中具有明显的应用前景。

铜金属, 因为其柔性、高电导和良好的热导性, 已经成为日常生活和工业生产中非常重要的一种金属。目前, 铜纳米结构的种类很多, 例如有纳米线、纳米颗粒、纳米棒、纳米管等。通过控制晶体取向、晶粒尺寸和晶体形貌来控制的金属纳米结构可以广泛应用到各种行业, 例如催化、微电装置、超疏表面和生物薄膜中。由于铜枝晶具有大的比表面积而增加支撑液滴的空气比例, 铜枝晶在光学、电磁学、表面物理化学等诸多领域引起研究者的兴趣, 近年来在超疏领域也备受关注<sup>[11]</sup>。

另一方面, 电沉积方法制备纳米或微米尺度金属结构是一个研究热点<sup>[12]</sup>, 由于具有操作简单、可控性强、低消耗、产物纯净等其他制备方法所不具备的优势, 因此, 该方法逐渐成为制备超疏表面的一种重要方法<sup>[13-14]</sup>。例如, 于得旭等<sup>[15]</sup>采用电沉积方法在铜表面上制得了微纳米粗糙结构后经过氟硅烷修饰得到了超疏水表面。LARMOUR 等<sup>[16]</sup>使用电化学沉积法在

基金项目: 国家青年科学基金资助项目(11304243, 11102164); 陕西科技厅自然科学基金资助项目(2014JQ1039); 西安科技大学博士启动基金资助项目(2013QDJ037, 2013QDJ010); 中央高校基本科研业务费资助项目(3102016ZY027); 陕西省教育厅科研计划资助项目(15JK1485)

收稿日期: 2016-01-13; 修订日期: 2016-07-23

通信作者: 陈志, 副教授, 博士; 电话: 029-88431664; E-mail: c2002z@nwpu.edu.cn

ITO 玻璃上制备出阵列结构的烷基毗咯膜, 得到了微米级别的花状结构和更小的多面结晶结构, 烷基毗咯膜本身具有低表面能, 无需处理就得到了接触角为 173° 的超疏水表面。近年来, 采用电沉积方法制备出金属枝晶结构的相关文献也逐渐增多<sup>[17]</sup>。目前, 研究人员开始把枝晶结构应用到超疏领域, 也出现了超疏表面具有金属枝晶结构的报道, 例如, WANG 等<sup>[18]</sup>通过交换反应技术在硅片上沉积了金属金, 得到了树枝状的微/纳米双层粗糙结构, 表面经十二烷硫醇修饰后, 呈现超疏水性, 水滴与表面的接触角达到 165°。然而, 关于工业应用广泛的、价格低廉的铜枝晶结构超疏表面的相关报道还很少, 至于采用电沉积方法制备铜枝晶超疏表面的相关研究就更少了。例如, 2016 年, BAKTHAVATSALAM 等<sup>[19]</sup>也制备出了纳米结构的铜枝晶结构, 接触角为 159°; 2013 年辽宁师范大学 SHEN 等<sup>[20]</sup>采用电沉积方法在无水电解液中制备出了铜枝晶结构超疏表面; 2016 年, 上海交通大学 WANG 等<sup>[21]</sup>用电化学沉积方法制备了 3D 微纳孔洞铜枝晶分级结构, 接触角为 162.1°。由于含水电解液的反应剧烈, 很难控制, 因此在含水电解液中制备铜枝晶结构超疏表面的方法和理论还在不断补充和完善中。

基于此, 本文作者提出一种采用含水电解液制备铜枝晶结构超疏水表面的工艺, 通过电化学沉积的方法, 在 CuSO<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的水溶液中电解沉积形成微纳米的铜枝晶结构后, 然后通过十四酸的无水乙醇溶液修饰晾干后, 即可在阴极板上制出超疏水表面。另外, 还系统研究了实验参数对超疏表面性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 样品的制备

在实验过程中, 首先将市售铜板切割成 50 mm×25 mm×15 mm 大小的铜片作为电极板, 然后分别用 400 号、800 号的水砂纸打磨样品, 并用蒸馏水清洗后用电吹风吹干。其次分别将 3.75 g CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、2.78 mL 的浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 缓慢加入装有蒸馏水的 100 mL 容积的烧杯中, 用玻璃棒搅拌后用磁力搅拌器继续搅拌以获得浓度分别为 0.15 mol/L CuSO<sub>4</sub> 及 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的电解液。将两块切好的铜片放入电解液中分别作为阴极和阳极, 固定电极间距为 2 cm, 在两电极上施加 2 V 的直流电压。待电沉积一定时间后将阴极极板取出, 依次在蒸馏水、无水乙醇中清洗, 最后将其浸泡于质量分数 1% 的十四酸无水乙醇溶液几秒, 取出后室温晾干即可制得样品。

### 1.2 样品分析

样品的表面结构用扫描电镜 SEM 来测试(SEM, JSM-6390A)。超疏表面的化学成分用傅里叶红外光谱仪来测试(FTIR, BRUKERTensor27)。表面结构组成用 X 射线多晶粉末衍射仪来分析(D/max-2550/PC, Cu K<sub>α</sub> 射线,  $\lambda=0.154056 \text{ nm}$ )。接触角采用上海中晨数字技术设备有限公司的接触角测量仪(CAM-100), 通过在距离超疏表面约 0.2 cm 的位置震动以形成一个约 5  $\mu\text{L}$  液滴来测量接触角的大小。液滴照片采用数码相机拍摄(Panasonic LX5)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 超疏表面分析

图 1 所示为不同电沉积时间下阴极表面的 SEM 像。从图 1(a)中可以看出, 当 SEM 放大倍数为 500 时, 电沉积时间为 20 s, 在阴极表面上稀疏地分布着一些尺度大小不一的颗粒, 并且这些颗粒并没有完全覆盖表面; 进一步将其放大到 3000 倍时, 可以看到在表面上存在多层大小不一的颗粒, 最上面的颗粒大小约为 1  $\mu\text{m}$ 。这些大小不一的颗粒和多层颗粒增加了阴极表面的粗糙度, 进而有效地增大支撑液滴的空气比例, 较大的空占比和十四酸薄膜低表面能的共同作用, 使得仅用 20 s 的电沉积时间阴极表面的接触角就可以达到 152°。随着沉积时间增加到 1 min 时, 多层结构的颗粒大小均有所增大, 从图 1(b)的插入图可以看出少数的颗粒团簇形成了大小约为 5  $\mu\text{m}$  的复合微纳米结构, 粗糙度进一步增加, 接触角增大到 160°。当沉积时间延长至 2 min 时, 从图 1(c)可以看出表面依然为多层的颗粒团簇结构, 令人惊喜的是部分团簇出现了较为发达的一次枝晶臂结构, 在最上面的微纳米结构中出现了少数的穗状态枝晶, 正如图 1(c1)中的 1、2 和 3 枝晶所示, 这些复合结构使得粗糙度进一步增大, 其接触角增加到 162°。当电沉积时间为 3 min 时, 从图 1(d)可以看出, 表面团簇尺度增加到 5~10  $\mu\text{m}$ , 这一现象与沉积时间为 5 min 的图 1(e)所示的类似, 其接触角为 164°, 滚动角小于 2°。图 1(f)所示为电沉积 10 min 的 SEM 像。从图 1(f)可以看出, 其表面的团簇结构已经大部分生长出较为发达的枝晶结构, 从图 1(f1)中进一步可以看出, 部分枝晶还出现了发达的二次枝晶, 结构尺度大于 10  $\mu\text{m}$ , 其表面的接触角达到了最佳值 166°, 滚动角小于 2°, 这主要是由发达的二次枝晶进一步增加了表面的粗糙度所致。当电沉积时间增大到 15 min 时, 其表面的团簇结构基本上演

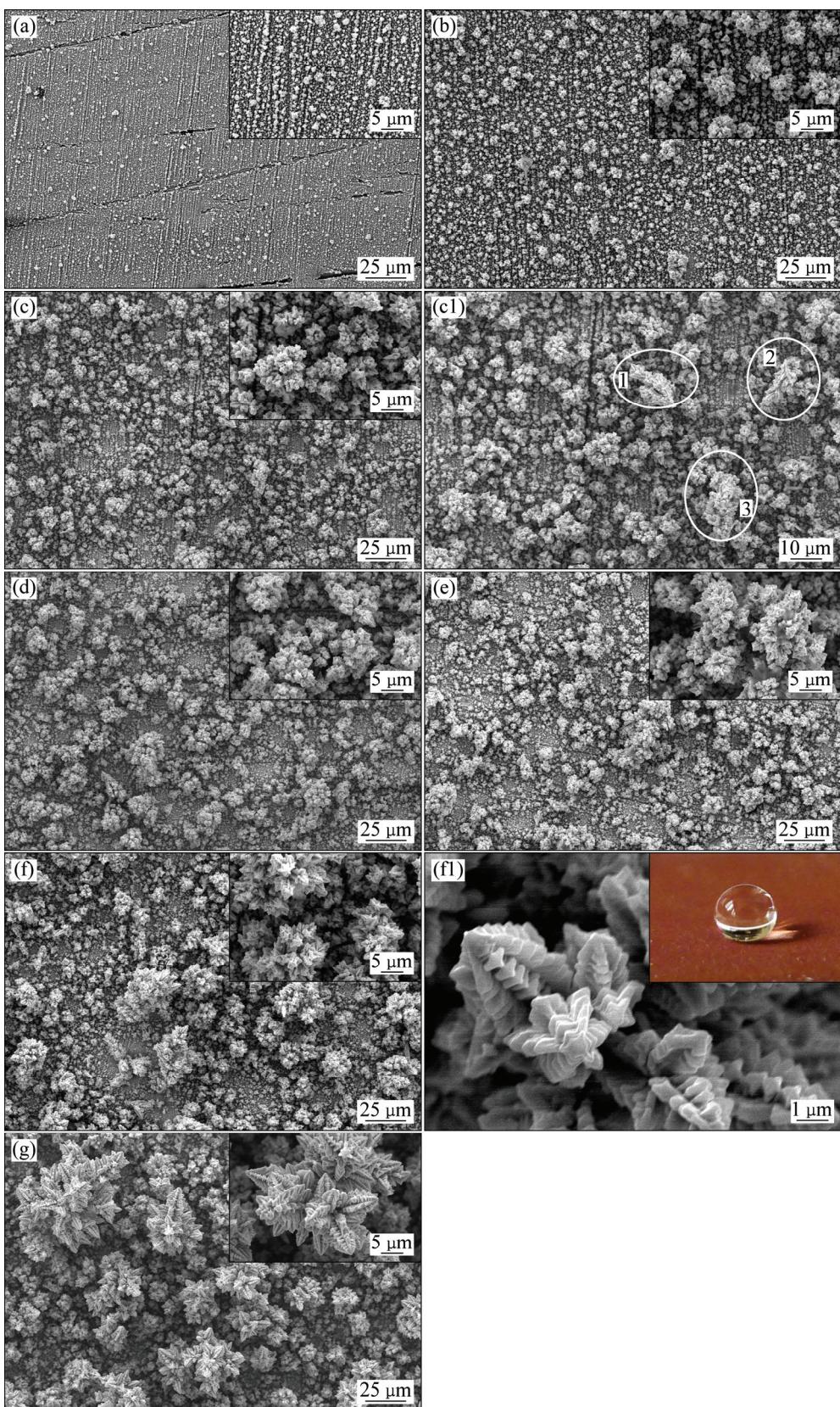


图 1 不同电沉积时间下在 0.1 mol/L myristic acid, 0.15 mol/L CuSO<sub>4</sub>, 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 2 V 电压下阴极表面 SEM 像

**Fig. 1** SEM images of cathodic surface at 0.1 mol/L myristic acid, 0.15 mol/L CuSO<sub>4</sub>, 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and applied DC voltage of 2 V with different electrodeposition time: (a) 20 s; (b) 1 min; (c) 2 min; (c1) 2 min; (d) 3 min; (e) 5 min; (f) 10 min; (f1) 10 min; (g) 15 min (Each inset is enlargement image or the corresponding image of water droplet)

化为较为发达的团簇二次枝晶结构，团簇结构之间也出现了相互关联，减小了空气占有比，所以接触角减小，基本保持在162°左右。然而，在实验中继续增加沉积时间，沉积表面的接触角也没有出现增加，这可能是由于过长的沉积时间使表面沉积的枝晶结构过厚而出现脱落的现象所致。

为了进一步研究枝晶的结构成分，对超疏涂层表面做了XRD测试。图2所示为沉积20 min超疏涂层表面对应的XRD谱，图中出现了3个主要的衍射峰(111)、(200)、(220)，这与标准卡(JCPDS No. 04-0836)一致，证明该超疏表面中含有铜成分，所以推断图1中出现的是铜枝晶结构。

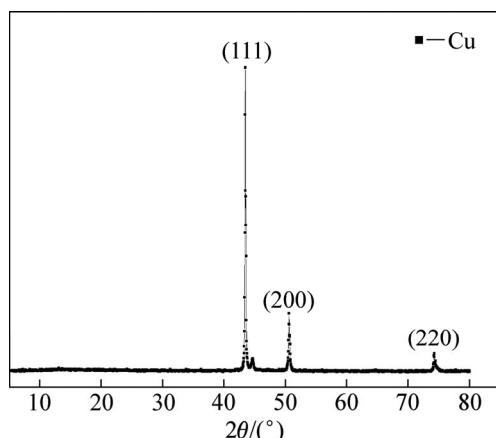


图2 超疏枝晶涂层表面XRD谱

Fig. 2 XRD pattern of dendrite superhydrophobic coating surfaces

铜枝晶的生长演化规律：从图1(a)看出，在电沉积时间为20 s时，基板表面上出现了多层大小不一的颗粒，再结合XRD图(图2)可知，这些颗粒应该是铜的晶核；随着电沉积时间的增加，当电沉积时间为2 min时，表面依然为多层的颗粒结构，但是最上面开始出现了少数的穗状态枝晶结构(见图1(c))，这可以认为是个别铜晶核演化为枝晶结构；当电沉积时间进一步延长至10 min时，表面已经大部分生长出较为发达的枝晶结构，甚至部分枝晶生长出发达的二次枝晶(见图1(f))。由Cassie-Baxter方程可知，液气接触面积正比于接触角，二次枝晶有助于增加液气接触面积。因此，电沉积时间为10 min时，表面的接触角达到了最佳值166°。超疏水的原因可以认为是：由于当水滴接触膜表面时，由于含有二次枝晶的枝晶结构使得水滴并不能进一步渗透到基底上，而只能停留在枝晶上，这样枝晶之间捕获了大量的空气，因而水滴实际上是一个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，因此有最佳枝晶结构表面的接触角达到了最大值。

图3所示为所测量的超疏表面的FTIR图。从图中看出，在高频部分出现了2918和2850 cm<sup>-1</sup>吸收峰，这主要是有C—H键的反对称及对称价键震动产生的；十四酸本身的吸收峰是1701 cm<sup>-1</sup>，但是在图中并没有找到1701 cm<sup>-1</sup>，但是在低频部分却出现了1585和1442 cm<sup>-1</sup>的吸收峰，这说明超疏表面的低表面能主要是由十四酸铜<sup>[22-23]</sup>组成的。另外，在图3中并没有发现1701 cm<sup>-1</sup>，这说明没有多余的十四酸被检测出来，十四酸被完全反应生成了十四酸盐。依据图2和图3可知，在电沉积过程中，电解液和阳极铜板提供了Cu<sup>2+</sup>，在阴极表面还原生成铜，并同时伴随有大量的H<sub>2</sub>生成，这与在实验中观察到有气体产生相一致，而这些氢气在形成的过程中会不断的长大和脱离阴极表面，起到了类似于模板的作用<sup>[24-25]</sup>。因此，阴极表面可以形成疏松的微纳米多层结构。其反应方程为



将反应生成的铜表面浸泡于十四酸无水乙醇溶液后，十四酸加剧了表面生成铜的自身氧化反应，进而硫酸铜与氧化后的铜离子与十四酸结合生成了低表面能的十四酸铜，大大缩减了十四酸低表面能的修饰时间。

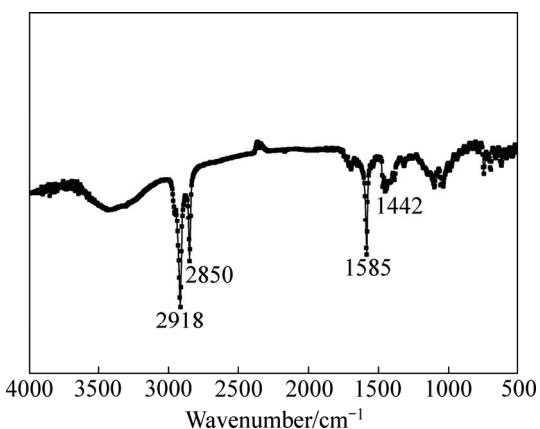
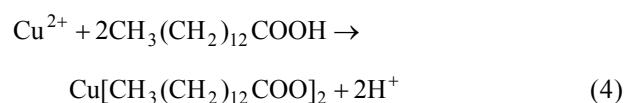
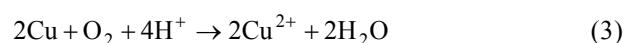


图3 超疏枝晶表面FTIR图

Fig. 3 FTIR pattern of electrolyte corresponding to Fig. 2

结合XRD和FTIR分析结果，可认为微纳米结构的疏松铜结构发生了如下反应，



最后的超疏表面是由十四酸铜和铜的混合物组成, 低表面能和微纳复合结构共同致使制得的阴极表面具有了超疏性能。

为了进一步检验所制备超疏表面的性能, 将其放置于室温半年后测试其性能, 结果发现其接触角并没有减小, 它依然具有非常好的超疏特性。此外, 将超疏表面最外层的涂层用小刀轻轻刮掉后, 里层的表面也同样具有相近的接触角, 这说明最后所形成的超疏表面是一种体材料, 其最大的优点就是易修复。

## 2.2 各种实验参数的影响

为了掌握实验参数对制备超疏表面的影响规律, 通过改变其它实验参数来研究不同条件下阴极表面的超疏特性。

为便于研究硫酸浓度的影响, 固定两极板间的 2 V 直流电压, 电沉积时间 1 min,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的浓度为 0.15 mol/L, 在实验中改变  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的浓度。

图 4 所示为不同硫酸浓度下的阴极表面 SEM 像。

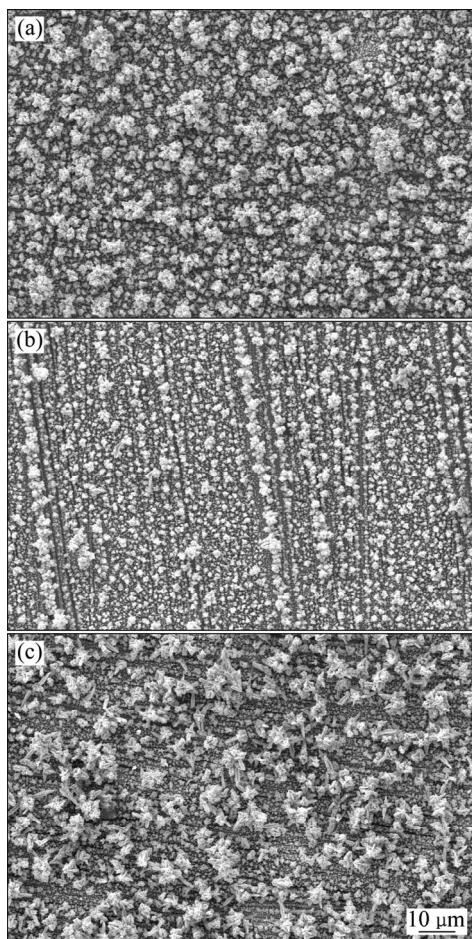


图 4 不同硫酸浓度下的阴极超疏超疏涂层表面 SEM 像

**Fig. 4** SEM images of cathodic superhydrophobic coating surfaces with different concentrations of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : (a) 0.125 mol/L; (b) 0.25 mol/L; (c) 1.5 mol/L

从图 4 可以看出, 表面微纳米结构最均匀的是中间浓度 0.25 mol/L, 而  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的最小浓度 0.125 mol/L 和最大浓度 1.5 mol/L 对应的表面微纳米结构不是很均匀, 其多层结构也从颗粒的随机分布式变化到较有序的团簇结构<sup>[26]</sup>, 最后到枝晶结构, 其对应的接触角如表格 1 中所示。而硫酸铜浓度的影响不大, 对应条件下不同浓度的接触角详见表 1。

图 5 所示为不同沉积电压下的阴极表面 SEM 像。从图中可以看出, 当沉积电压为 1.5 V, 放大倍数为 200 时, 阴极表面基本看不到大的颗粒, 表面的划痕清楚可见, 测得接触角为 152°。由此可见, 在基底上还是沉积了大量的细微结构使得它具有超疏性能。当电压增加到 2 V 时, 其表面布满了随机分布的颗粒, 并能够明显地看到很多气泡孔洞结构, 这些结构进一步增加了阴极表面的粗糙度, 接触角增大到 160°。当电压增大到 3 V 时, 气泡所形成的孔洞结构更加均匀, 表面的接触角也达到了 163°。当电压增大到 5 V 时, 氢气泡所产生的孔洞进一步增大, 部分孔洞结构开始融合, 这样综合的效果比 3 V 电压下结构能够储存更多的空气, 接触角为 164°, 稍有增加。如果继续增加电压为 6 V 时, 接触角将有稍微的减小。为方便对比, 以上各种条件下的接触角归纳在表一中。

表 1 不同条件下的阴极超疏涂层表面接触角

**Table 1** Contact angle of cathodic superhydrophobic coating surface with different parameters

$c(\text{H}_2\text{SO}_4)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Contact angle/(°)	$c(\text{Cu}_2\text{SO}_4)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Contact angle/(°)	Voltage/V	Contact angle/(°)
0.125	152	0.075	158	1.5	152
0.25	158	0.15	160	2	160
0.5	160	0.3	162	3	163
1.0	163	0.4	160	5	164
1.5	161	0.6	157	6	161

## 3 结论

1) 通过电化学沉积的方法, 在  $\text{CuSO}_4$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的水溶液中电解沉积形成微纳米的多层结构后, 涂覆十四酸的无水乙醇溶液晾干即可制得超疏表面。

2) 当  $\text{CuSO}_4$  的浓度为 0.15 mol/L、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  的浓度为 0.5 mol/L 时, 阴极表面随着沉积时间的增加, 表面出现多层微纳米结构, 最上层的颗粒尺寸之间变大, 并形成团簇结构, 并于 2 min 后出现枝晶结构, 到 15

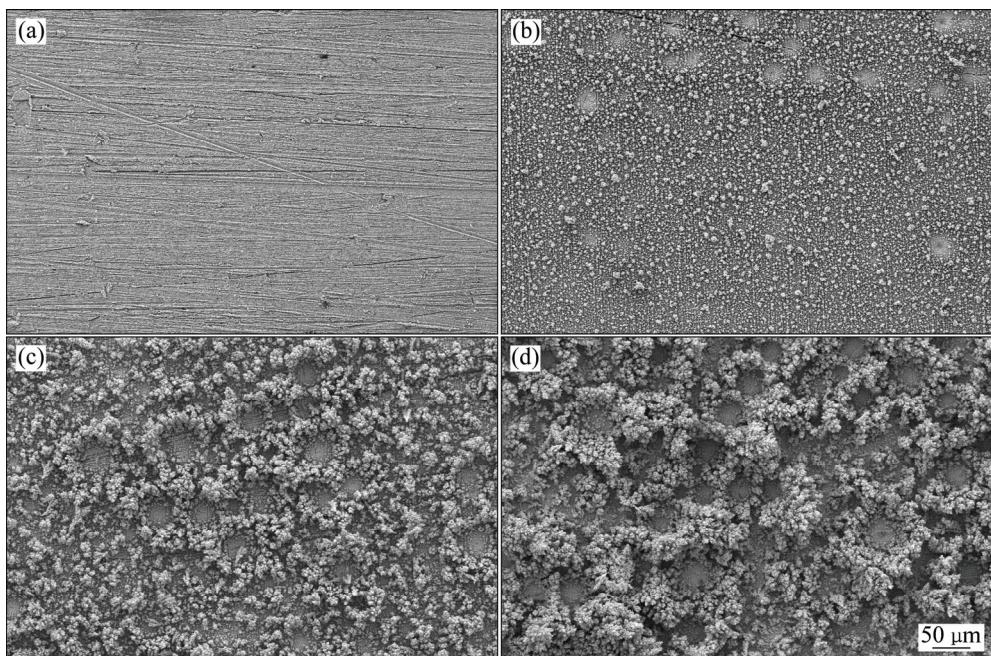


图5 不同沉积电压下的阴极超疏表面SEM图

Fig. 5 SEM images of cathodic superhydrophobic surfaces with different DC voltage: (a) 1.5 V; (b) 2 V; (c) 3 V; (d) 5 V

min时可以看到明显的粗大枝晶结构。保持电沉积时间为1 min, 分别改变CuSO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度和电压的大小, 表面结构基本都是从随机分布的颗粒结构, 到团簇结构, 再到枝晶结构。电沉积时间和电压对接触角的影响比CuSO<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度的影响大一些。

3) 采用电沉积时由于氢气产生的气泡起到了模板作用进而生成了比较疏松的多层次微纳米结构, 这样的结构和低表面的十四酸铜物质共同决定了它具有较好的疏水性能。

## REFERENCES

- [1] BARTHLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1–8.
- [2] WEN L, TIAN Y, JIANG L. Bioinspired super-wettability from fundamental research to practical applications[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54: 2–15.
- [3] LIU K, TIAN Y, JIANG L. Bio-inspired superoleophobic and smart materials: design, fabrication, and application[J]. *Progress in Materials Science*, 2013, 58(4): 503–564.
- [4] ZHANG Y, CHEN Y, SHI L, LI J, GUO Z G. Recent progress of double-structural and functional materials with special wettability[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(3): 799–815.
- [5] LIU X, LIANG Y, ZHOU F, LIU W M. Extreme wettability and tunable adhesion: biomimicking beyond nature?[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(7): 2070–2086.
- [6] DARMANIN T, GUILTARD F. Wettability of conducting polymers: From superhydrophilicity to superoleophobicity[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(4): 656–682.
- [7] CELIA E, DARMANIN T, De Givenchy E T, Amigoni S, Guittard F. Recent advances in designing superhydrophobic surfaces[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 402: 1–18.
- [8] 连峰, 任洪梅, 管善奎, 张会臣. 超疏水钛合金表面的制备及其摩擦学性能[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(9): 2421–2427.
- LIAN Feng, REN Hong-mei, GUAN Shah-kun, ZHANG Hui-chen. Preparation of super hydrophobic titanium alloy surface and its tribological performance[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(9): 2421–2427.
- [9] 李杰, 刘玉德, 黄雅婷, 高东明, 张会臣, 栗苗苗. 基于微/纳二元结构镁合金超疏水膜层的制备[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(7): 1707–1713.
- LI Jie, LIU Yu-de, HUANG Ya-ting, GAO Dong-ming, ZHANG Hui-chen, LI Miao-miao. Preparation of superhydrophobic film on magnesium alloy surface based on micro-nano binary structure[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(7): 1707–1713.
- [10] 杨娜, 谭翠, 席中仙, 李青. 锡酸镁膜层自愈性和超疏水性研究[J]. 功能材料, 2015, 46(14): 14123–14126.
- YANG Na, TAN Cui, XI Zhong-xian, LI Qing. The research of self-healing property on superhydrophobic magnesium surface[J].

- Functional Materials, 2015, 46(14): 14123–14126.
- [11] DORRI N, SHAHBAZI P, KIANI A. Self-movement of water droplet at the gradient nanostructure of Cu fabricated using bipolar electrochemistry[J]. Langmuir, 2014, 30(5): 1376–1382.
- [12] 段涛, 罗江山, 唐永建, 唐朝江. 电化学沉积金属铜的分形枝晶生长控制与性能[J]. 强激光与粒子束, 2011, 23(1): 101–106.  
DUAN Tao, LUO Jiang-shan, TANG Yong-jian, TANG Chao-jiang. Growth control and properties of dendrite-like copper crystal synthesized by electrochemical deposition[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2011, 23(1): 101–106.
- [13] YAO X, XU L, JIANG L. Fabrication and characterization of superhydrophobic surfaces with dynamic stability[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(19): 3343–3349.
- [14] LI Y, JIA W Z, SONG Y Y, XIA X H. Superhydrophobicity of 3D porous copper films prepared using the hydrogen bubble dynamic template[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(23): 5758–5764.
- [15] 于得旭, 于志家, 赵小航, 王松, 王天第, 姜营营. 铜基超疏水表面的电沉积法制备及其耐蚀性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2014, 28(5): 1178–1182.  
YU De-xu, YU Zhi-jia, ZHAO Xiao-hang, WANG Song, WANG Tian-di, JIANG Ying-ying. Electrodepositing preparation and corrosion resistance studies of per-hydrophobic surface on copper substrate[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2014, 28(5): 1178–1182.
- [16] LARMOUR I A, BELL S E J, SAUNDERS G C. Remarkably simple fabrication of superhydrophobic surfaces using electroless galvanic deposition[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46: 1710–1712.
- [17] RAFIQUE M Y, PAN L, IQBAL M Z, JAVED Q U A, QIU H M, Rafi-ud-din, FAROOQ M H, GUO, Z G. 3-D flower like FeCo alloy nanostructures assembled with nanotriangular prism: Facile synthesis, magnetic properties, and effect of NaOH on its formation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 550(4): 423–430.
- [18] WANG C H, SONG Y Y, ZHAO J W, XIA X H. Semiconductor supported biomimetic superhydrophobic gold surfaces by the galvanic exchange reaction[J]. Surface Science Letters, 2006, 600: L38–L42.
- [19] BAKTHAVATSALAM R, GHOSH S, BISWAS R K, SAXENA A, RAJA A, THOTIYL M O, WADHAI S, BANPURKAR A G, KUNDU J. Solution chemistry-based nano-structuring of copper dendrites for efficient use in catalysis and superhydrophobic surfaces[J]. RSC Advances, 2016, 6(10), 8416–8430.
- [20] SHEN H, WANG F P, DING Y W, YANG J. Electrodeposition Process for the Fabrication of Copper Dendrites Film with Stable Superhydrophobicity[J]. Acta Metallurgica Sinica (Engl Lett) 2013, 26: 641–646.
- [21] WANG H, WANG N, HANG T, LI M. Morphologies and wetting properties of copper film with 3D porous micro-nano hierarchical structure prepared by electrochemical deposition[J]. Applied Surface Science, 2016, 372: 7–12.
- [22] HUANG Y, SARKAR D K, GALLANT D, CHEN, X G. Corrosion resistance properties of superhydrophobic copper surfaces fabricated by one-step electrochemical modification process[J]. Applied Surface Science, 2013, 282: 689–694.
- [23] XI J, FENG L, JIANG L. A general approach for fabrication of superhydrophobic and superamphiphobic surfaces[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(5): 053102.
- [24] SHIN H C, DONG J, LIU M. Nanoporous structures prepared by an electrochemical deposition process[J]. Advanced Materials, 2003, 15(19): 1610–1614.
- [25] LI S, FURBERG R, TOPRAK M S, PALM B, MUHAMMED M. Nature - Inspired Boiling Enhancement by Novel Nanostructured Macroporous Surfaces[J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18(15): 2215–2220.
- [26] WEN S, SZPUNAR J A. Nucleation and growth of tin on low carbon steel[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(12): 2393–2399.

## Fabrication of superhydrophobic surface with copper dendrites structure by electrodeposition method

HAO Li-mei<sup>1</sup>, YAN Xiao-le<sup>1</sup>, CHEN Zhi<sup>2</sup>

(1. Department of Applied Physics, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;  
2. Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

**Abstract:** The superhydrophobic property is believed to be governed by low surface energy materials and surface geometrical micro/nano structures. Micro/nano structure of copper dendrite was prepared in an aqueous ethanol electrolyte containing copper sulfate ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) and sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) by a rapid electrodepositing process, and then it was modified by ethanol solution of myristic acid. Finally, the cathodic superhydrophobic surface was obtained. Morphological features, chemical composition and superhydrophobicity of these superhydrophobic surfaces were investigated by scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared (FTIR) spectrometry, X-ray diffraction (XRD). The results demonstrate that the micro/nano scales structure is composed of copper dendrite. The maximum contact angle is about  $166^\circ$ , rolling angle is less than  $2^\circ$  and the needed shortest electrolysis time is about 20 s. This method is rapid, facile, simple, and cheap, and has an extensive prospect for the industrial applications.

**Key words:** superhydrophobic surface; electrodeposition; copper dendrite; micro/nano structure; contact angle

---

**Foundation item:** Projects(11304243, 11102164) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2014JQ1039) supported by the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China; Projects(2013QDJ037, 2013QDJ010) supported by the Doctoral Scientific Research Foundation of Xi'an University of Science and Technology; Project(3102016ZY027) supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China; Project(15JK1485) supported by the Shaanxi Provincial Education Department, China

**Received date:** 2016-01-13; **Accepted date:** 2016-07-23

**Corresponding author:** CHEN Zhi; Tel: +86-29-88431664; E-mail: c2002z@nwpu.edu.cn

(编辑 何学锋)