

激光与光电子学进展

纳秒激光制备超疏水超亲油泡沫铜研究

赵晓雁^{1,2}, 王雨童^{1,2}, 柯常军^{1*}

¹中国科学院空天信息创新研究院, 北京 100190;

²中国科学院大学, 北京 100190

摘要 采用纳秒激光一步刻蚀法在泡沫铜上构造了超疏水超亲油表面, 并研究了激光加工参数对表面浸润性的影响。分别利用扫描电子显微镜、能谱仪、接触角测量仪对表面形貌、元素、浸润性进行表征, 结果表明: 泡沫铜表面的粗糙结构会随着激光扫描速度、激光功率、扫描间距的变化而发生显著变化; 激光刻蚀后, 表面的化学成分也发生了变化, 微纳粗糙结构及元素变化的共同作用使泡沫铜获得了超疏水超亲油性, 其在空气中的最大水接触角为 157.4°, 油接触角为 0°, 对油、水表现出了良好的选择性。制备的特殊浸润性表面可用于油回收, 为油水分离及油回收提供了一定参考。

关键词 激光技术; 纳秒激光刻蚀; 泡沫铜; 特殊浸润性; 油回收; 回收效率

中图分类号 O439

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.2314004

Nanosecond Laser Fabrication of Superhydrophobic and Superoleophilic Surface on Copper Foam

Zhao Xiaoyan^{1,2}, Wang Yutong^{1,2}, Ke Changjun^{1*}

¹*Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

²*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*

Abstract A superhydrophobic and superoleophilic surface-based copper foam was fabricated using one-step nanosecond laser patterning and the influence of laser processing parameters on the wettability of its surface was studied. To investigate the surface morphology, elements, and wetting properties, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, and contact angle measurement were performed. The results show that as the laser scanning speed, power, and scanning spacing increase, the rough structure of copper foam surface changes considerably. In addition, the chemical composition of the laser-ablated surface changes. Superhydrophobicity and superoleophilicity are caused by the rough structures and changes in chemical composition. The superhydrophobic and superoleophilic surface's maximum water contact angle in the air is 157.4°, while the oil contact angle is 0°. The ablated surface can successfully separate oil from water, providing oil-water separation and oil recycling practice guidelines.

Key words laser technique; nanosecond laser ablation; copper foam; special wettability; oil recycle; recycle efficiency

OCIS codes 140.3390; 140.6810; 160.3900

收稿日期: 2021-01-25; 修回日期: 2021-02-19; 录用日期: 2021-03-31

基金项目: 国家自然科学基金(62075221, 61975205)

通信作者: *cjke@mail.ie.ac.cn

1 引言

工业、生活领域会产生大量含油废水,石油在运输过程中的泄漏更是严重影响着海洋生态。如何处理这些油水混合物一直是国内外的研究热点,传统的添加絮凝剂法、生物降解法、燃烧法能在一定程度上缓解含油废水对环境的危害,但大多操作复杂且会形成二次污染^[1]。因此,研究出一种便捷高效地处理油污的方法具有重要意义。

在自然状态下,油、水会因表面张力差异而对同一固体表面呈现不同的浸润性,若对浸润性进一步修饰(构造粗糙微纳结构或改变表面化学成分)可使表面对液体具有选择性,从而实现油水分离及油回收^[2]。2004年,江雷课题组^[3]采用化学喷涂法在不锈钢网上构造出了微纳粗糙结构,使不锈钢网获得了超疏水超亲油特性,并首次实现了基于浸润性的油水分离。随后,多种化学方法被用来制备油水分离膜。激光加工在表面改性中的有效性已被大量研究证实,相比化学方法,激光刻蚀具有简单、高效、无污染等优势,而且可以对多种材料进行刻蚀。可以利用激光进行表面改性的材料主要分为三类:致密薄材料、单层网状材料、三维泡沫材料。研究人员已成功对上述材料进行了激光表面改性,并将改性后的材料用于油水分离及油回收^[4-9]。对致密材料的改性是通过构造穿透型微孔阵列实现的,需要较高的激光能量,所以通常要求材料的纵向尺度极小。Ha等^[6]对厚度为40 μm的铜箔进行改性,获得了亲油疏水薄膜;Ye等^[10]在厚度为100 μm的光滑钛合金板上构造微孔阵列,使钛合金板获得了超亲水且水下超疏油特性,实现了油水分离。相比致密材料,网状材料本身具有穿透孔洞结构,只需构造出粗糙的微纳结构即可。Lian等^[9]利用纳秒激光构造出了超亲水、水下超疏油/超亲油、油下超疏水特性可转换的黄铜网,并将其用于轻油、重油的分离。上述两类表面的纵向尺度均很小,不具备吸附能力,属于过滤型表面,在油水分离及油回收过程中需要先对混合物进行回收才能进一步处理。与致密材料、网状材料相比,泡沫金属材料纵向尺度大,具有多阶响应特性和很强的吸附能力,可以更好地吸附液体,也可以直接回收液体,可应用于多种场景;此外,其丰富的微米孔洞有助于构造特殊浸润性表面。Yang等^[11]使用飞秒激光刻蚀泡沫钛获得了超亲水且水下超疏油表面,该表面可以

对混合液中的微小水滴进行吸附,从而实现油水分离。目前,基于纳秒激光对泡沫金属进行表面改性的研究较少。与飞秒激光相比,纳秒激光可以提高加工效率、降低加工成本,在工业领域具有巨大的应用潜力。

本文采用纳秒激光一步刻蚀法对亲水泡沫铜进行改性,分析了激光加工参数对泡沫铜表面浸润性的影响,获得了超疏水超亲油表面,并探讨了其在油水分离及油回收中的有效性。

2 超疏水超亲油泡沫铜的制备

2.1 实验原理

表面浸润性通常用静态接触角 θ 来表征,而且浸润性取决于表面粗糙程度和表面自由能。对于光滑表面来说,其浸润性只与表面自由能相关,且满足杨氏方程

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}}, \quad (1)$$

式中: γ_{SA} 、 γ_{SL} 、 γ_{LA} 分别代表固-气、固-液、液-气的表面张力。对于粗糙复合表面来说,其浸润性满足Wenzel-Cassie方程

$$\cos \theta_C = r f_1 (\cos \theta_0 + 1) - 1, \quad (2)$$

式中: r 为表面粗糙度; f_1 为固液接触面积占总表面积的比例; θ_0 为表面的本征接触角; θ_C 为Cassie状态下的表面接触角。可见,粗糙结构会增大表面的浸润性。对于疏水表面,若只用低表面能物质进行修饰,则最大接触角只能达到 120° ,无法达到超疏状态。表面粗糙结构在超疏表面中具有决定性作用。泡沫铜本身由微米级铜骨架构成,一步激光刻蚀法可以直接在铜骨架上构造分层微纳结构,使其获得超疏性。

当激光束聚焦于均匀金属材料表面时,在激光传播方向上,辐射强度 $I(z)$ 随着深度 z 的增大而线性衰减,可表示为

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha \cdot I(z), \quad (3)$$

式中: α 为线性吸收系数, $\alpha = \frac{4k}{\lambda}$,其中的 k 为介质的消光系数, λ 为激光中心波长。

纳秒激光与材料的作用时间较长,辐射能量会被自由电子吸收转化为热能。对于泡沫铜材料来说,铜骨架包围的孔隙中缺乏自由电子,热传导受到限制,使得表面铜骨架因温度迅速升高到熔点而发生熔融、蒸发,最终部分熔融物质在骨架表面冷

却重铸,形成复杂的微纳结构。

2.2 实验方法

实验所用泡沫铜购于昆山绿创电子科技有限公司,其厚度为 1.5 mm,孔密度为 110 ppi,将其切割成 45 mm×45 mm×1.5 mm 的块体,用 700 #、900 #砂纸依次进行打磨,然后依次采用丙酮、乙醇、去离子水超声清洗 5 min,以去除表面的杂质。直接采用纳秒激光刻蚀法进行表面改性,激光加工系统(HBS-GC20)的原理图如图 1 所示。由计算机控制的纳秒激光(中心波长 $\lambda=1064$ nm,脉冲宽度 $\tau=124$ ns,光斑直径 $\phi=50$ μm ,重复频率 $f=20$ kHz)经透镜聚焦于泡沫铜上表面,采用线性扫描方式进行刻蚀加工。通过调整扫描参数(激光功率 $P=8\sim$

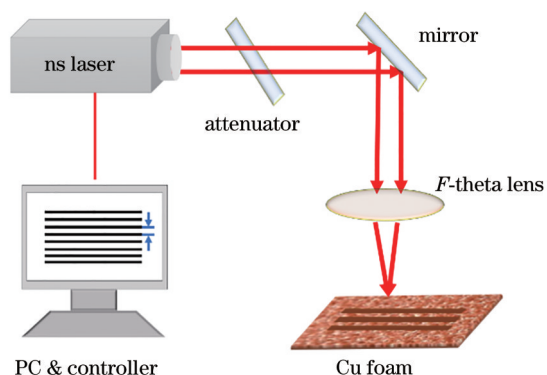


图 1 纳秒激光刻蚀系统原理图

Fig. 1 Schematic of nanosecond laser ablation system

20 W,扫描速度 $v=200\sim 2000$ mm/s,扫描间距 $d=10\sim 100$ μm)获得不同的浸润性表面。用苏丹 III 将实验所用油染为橘红色,配制体积比为 1:1 的油水混合物用于油回收实验。

采用 JC2000DF 型接触角测量仪分别测量泡沫铜的水接触角(WCA)、油接触角(OCA)。利用微量注射器取 8 μL 液滴,将液滴置于泡沫铜表面 3 个不同的位置,待液滴稳定后记录接触角值,其中测量误差为 0.5°;使用 TM3000 型扫描电子显微镜(SEM)对泡沫铜表面形貌进行表征,选取放大倍数分别为 50、200、1000 倍的图像进行比较;采用 JSM-6510 能谱仪(EDX)对泡沫铜表面的元素进行分析。用回收前油的体积与回收后的体积之比表征油回收效率。

3 分析与讨论

如图 2(a)所示,原始泡沫铜表面的水接触角为 85.54°,水滴最终浸润表面;经激光处理的泡沫铜表面的最大水接触角约为 157.4°,水滴极易滑动,如图 2(b)~(c)所示,一滴 8 μL 的水滴可以随针管左右滑动,并最终随着针头离开接触面,表面表现出良好的超疏水性。分别用石油醚、豆油、椰子油测试表面的油接触角,结果发现这几种油在泡沫铜表面的接触角相差较小:原始泡沫铜的油接触角为 3°~10°,如图 2(d)所示,而经激光刻蚀的泡沫铜表面的油接触角均为 0°,如图 2(e)所示。

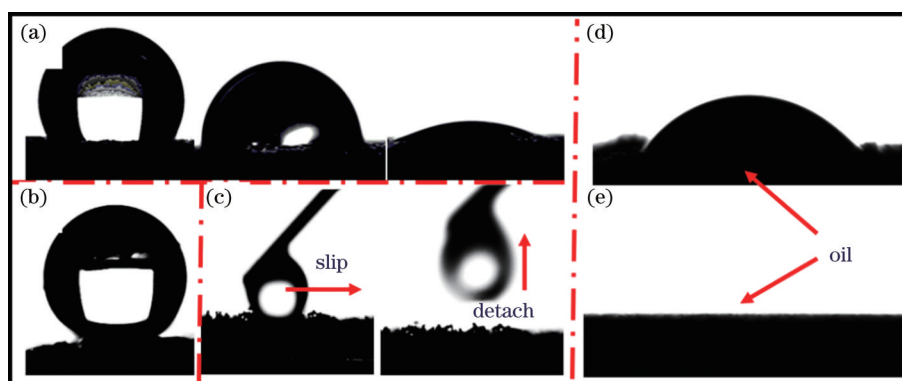


图 2 泡沫铜表面的接触角。(a)原始泡沫铜表面的水接触角;(b)~(c)超疏水泡沫铜表面的水接触角;(d)原始泡沫铜表面的油接触角;(e)超疏水泡沫铜表面的油接触角

Fig. 2 Water contact angle of copper foam surface. (a) Water contact angle of pristine copper foam surface; (b)~(c) water contact angle of superhydrophobic surface; (d) oil contact angle of pristine copper foam surface; (e) oil contact angle of superhydrophobic surface

分别研究激光功率 P 、扫描速度 v 、扫描间距 d 对表面浸润性的影响,结果发现这三个加工参数对油接触角的影响较小,但对水接触角的影响很大。根据浸润性理论,表面粗糙结构会增强表面浸润

性,即:使亲液表面更亲液,疏液表面更疏液。在自然状态下,油的表面能为 20~30 mN/m,水的表面能为 72 mN/m。油滴本身具有较低的表面自由能,泡沫铜始终表现为超亲油性,接触角 $<10^\circ$,只要激

光加工参数达到泡沫铜的烧蚀阈值,泡沫铜的表面粗糙度就会增大,从而增强了泡沫铜的亲油性。图 3 所示为不同扫描参数下的水接触角曲线。由

图 3 可以看出,当 $d < 10 \mu\text{m}$, $P > 12 \text{ W}$, $v < 0.6 \text{ m/s}$ 时,可以得到超疏水表面。最终得到的最佳加工条件为: $P = 16 \text{ W}$, $v = 400 \text{ mm/s}$, $d = 10 \mu\text{m}$ 。

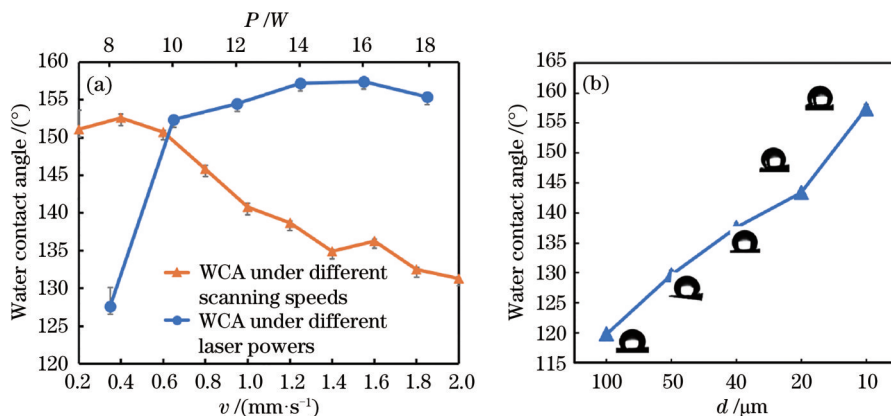


图 3 不同扫描参数下的水接触角。(a)水接触角与激光功率 P 、扫描速度 v 的关系图;(b)水接触角与扫描间距 d 的关系图
Fig. 3 Water contact angle under different scanning parameters. (a) Relationships between water contact angle with laser power P or scanning speed v ; (b) relationship between water contact angle and scanning spacing d

表面微纳结构是构造超疏表面必不可少的条件,因此,本文进一步研究了加工参数对表面形貌的影响。由图 4(a)可以看出:经激光刻蚀后,泡沫铜表面颜色发生了显著变化,由铜金属色变为褐色甚至黑色;表面颜

色随扫描间距、扫描速率的减小而逐渐加深,随激光功率的增大而逐渐加深,且激光功率与扫描间距的影响更显著。原始泡沫铜由规则、完整的铜骨架构成,表面光滑,骨架尺寸为 $40 \sim 50 \mu\text{m}$,如图 4(b)所示。

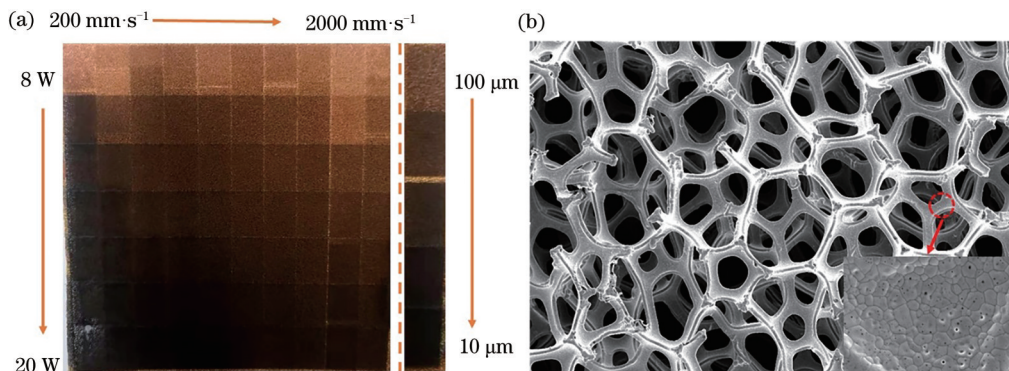


图 4 泡沫铜的表面形貌。(a)不同加工参数下得到的泡沫铜的表面形貌;(b)原始泡沫铜表面的 SEM 形貌
Fig. 4 Surface images of copper foam. (a) Surface image obtained under different ablation parameters; (b) SEM morphology of pristine copper foam surface

激光功率 P 对表面的影响最显著,当激光功率 $P < 8 \text{ W}$ 时,单脉冲能量未达到烧蚀阈值,对表面几乎无影响。图 5 为不同激光功率(扫描间距 d 和扫描速度 v 保持不变)下泡沫铜表面的 SEM 形貌。当激光功率 $P = 8 \text{ W}$ 时,铜骨架能保持完整性,线性扫描路径清晰可见,在更高放大倍数下可以发现骨架上形成的主要是微米结构,如图 5(a)所示;当 $P > 10 \text{ W}$ 后,随着 P 增大,骨架的完整性被破坏,表面逐渐形成微纳复合结构,粗糙结构变得丰富,如图 5(c)~(d)所示。

不同扫描间距(激光功率 P 和扫描速度 v 保持不变)下泡沫铜表面的 SEM 图如图 6 所示。当 $d = 100 \mu\text{m}$ 时,激光扫描路径清晰可见,沿路径方向发生了明显的去除,在更高放大倍数下可以看到铜骨架上因铜熔化重铸形成的少量不规则的微纳结构,如图 6(a)所示;当 $d = 50 \mu\text{m}$ 时,熔化与重铸现象增强,在熔断截面上堆积了大量熔融物质,形成球状结构,在更高放大倍数下可以看到表面上形成了丰富的微纳结构,如图 6(b)所示;随着扫描间距 d 进一步减小,如图 6(c)所示,当 $d = 10 \mu\text{m}$ 时,铜骨架被

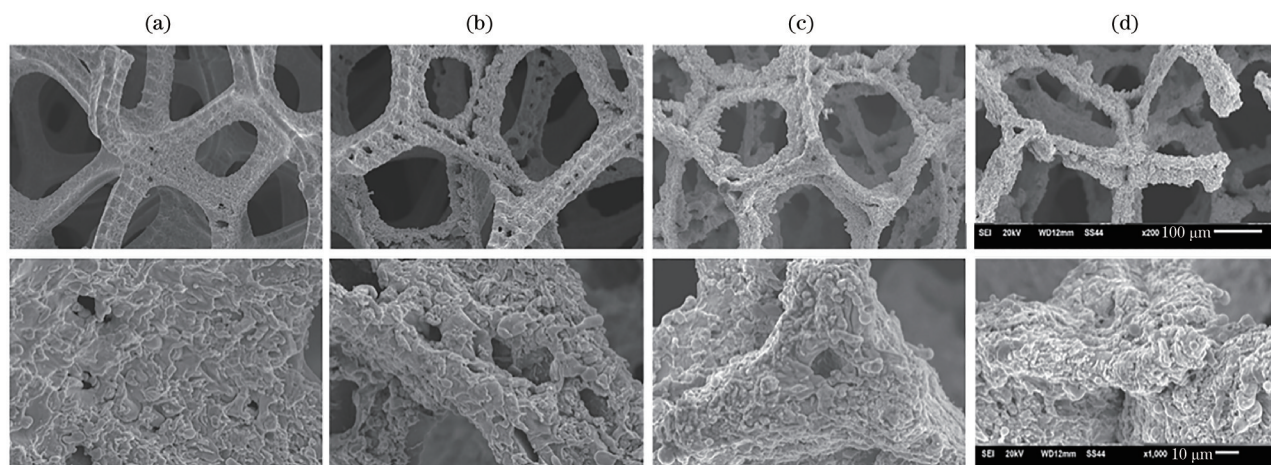


图 5 不同激光功率下泡沫铜表面的 SEM 图。(a) 8 W; (b) 10 W; (c) 14 W; (d) 18 W

Fig. 5 SEM images of copper foam surface obtained under different laser power values. (a) 8 W; (b) 10 W; (c) 14 W; (d) 18 W

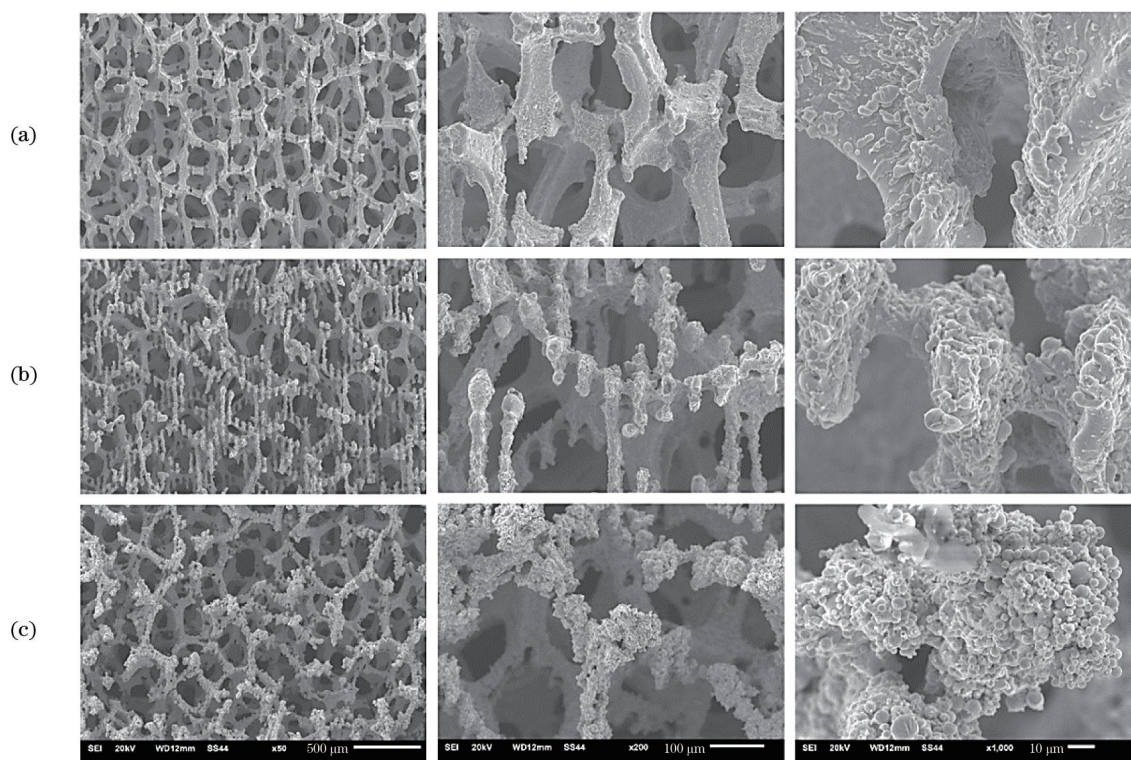


图 6 不同扫描间距下泡沫铜表面的 SEM 图。(a) 100 μm; (b) 50 μm; (c) 10 μm;

Fig. 6 SEM images of copper foam surface obtained under different scanning spacing values. (a) 100 μm; (b) 50 μm; (c) 10 μm

熔融重铸形成的几纳米到几十微米的规则球体完全覆盖,形成了分层微纳结构。由以上可以看出,随着扫描间距 d 减小,骨架吸收的热量增加,骨架发生完全熔化、蒸发,形成规则的球体,球体堆积成粗糙的分层结构。

扫描速度 v 对表面粗糙度有相似的影响。如图 7(a)~(d) 所示,随着扫描速度 v 减小,表面的粗糙结构逐渐趋于规则,尺寸不一的小球组成了分层微纳结构,使表面粗糙度增大。

激光能量密度 E 与激光功率 P 满足

$$E = 4 \frac{P}{\pi \phi^2 f}, \quad (4)$$

激光光斑重叠率 δ 与扫描速度 v 满足

$$\delta = 1 - \frac{v}{f \cdot \phi}. \quad (5)$$

随着激光功率 P 从 8 W 增大到 20 W,激光能量密度 E 从 20.4 J/cm² 增大到 50.9 J/cm²。随着激光能量密度 E 增大,热传导深度与熔融铜冷却时间均

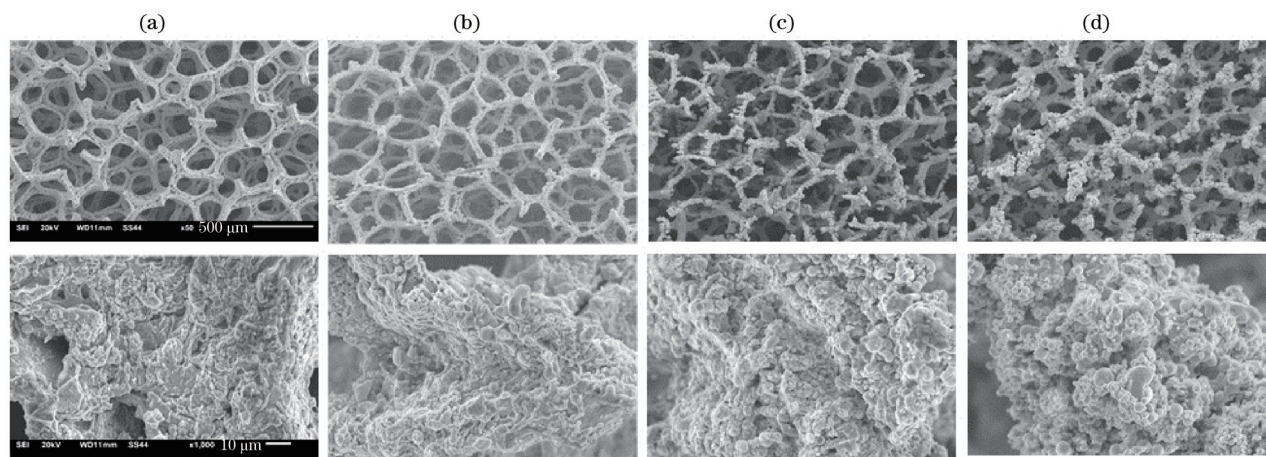


图 7 不同扫描速度下泡沫铜表面的 SEM 形貌。(a) 1.6 m/s; (b) 0.8 mm/s; (c) 0.4 mm/s; (d) 0.2 mm/s。

Fig. 7 SEM images of copper foam surface obtained under different scanning speeds. (a) 1.6 m/s; (b) 0.8 mm/s; (c) 0.4 mm/s; (d) 0.2 mm/s

增加,在不同深度处便形成了尺度不一的熔融物;当激光能量密度达到 30.6 J/cm^2 时就可以获得超疏水表面。扫描速度 v 发生变化时光斑搭接率随之发生变化,因此单位面积吸收的热量也发生变化。随着扫描速度 v 从 0.2 mm/s 增大到 1.0 mm/s ,光斑搭接率从 80% 变化到 0 ,随后在扫描方向上激光光斑不再重合;当光斑搭接率大于 40% 时可以获得稳定的超疏水表面。

此外,本课题组还研究了超疏水超亲油泡沫铜表面的元素变化。如图 8 所示,激光刻蚀前后,泡沫铜表面元素的种类保持不变,但含量发生了较大变化,Cu 元素的质量分数从刻蚀前的

97.53% 下降到刻蚀后的 80.77% ,O 元素的质量分数则从刻蚀前的 1.02% 增加到刻蚀后的 3.23% 。这主要是由铜骨架在熔融、蒸发过程中发生氧化造成的。在 C、O、Cu 三种元素中,C 元素含量的变化最明显,其质量分数从刻蚀前的 1.45% 增加到刻蚀后的 16.01% 。这是因为经激光刻蚀的表面更容易吸附空气中的有机物,从而导致 C 元素含量增加^[12]。已知铜的表面自由能约为 1300 mN/m ,远高于有机物,当吸附的低表面能有机物覆盖于泡沫铜表面时,体系的表面自由能降低。其与分层微纳结构共同作用使泡沫铜具有了超疏水性。

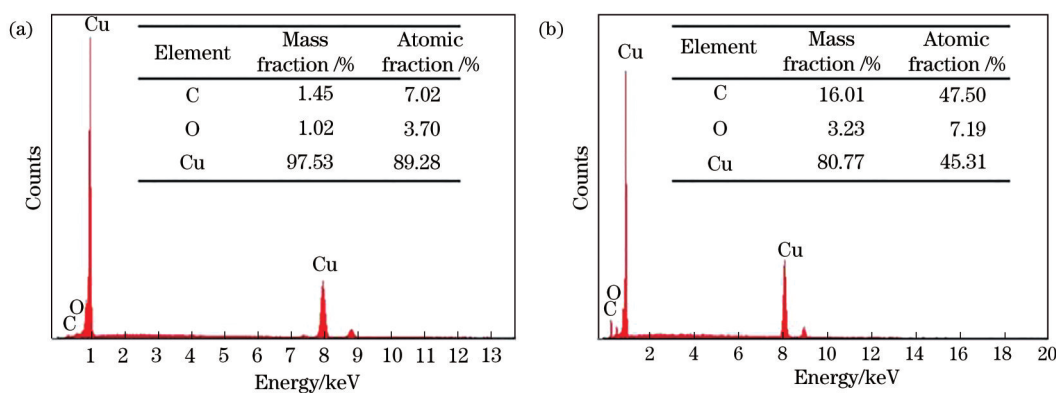


图 8 表面的 EDX 分析。(a) 原始泡沫铜; (b) 超疏水泡沫铜

Fig. 8 EDX analysis of surfaces. (a) Pristine copper foam; (b) superhydrophobic copper foam

本研究团队利用超疏水超亲油泡沫铜自制了油回收装置,如图 9(a) 所示,泡沫铜与石英玻璃管连接组成油回收器,油回收器可上下移动确保其始终在油水混合物中。因为表面具有亲油性,混合物

中的油可以通过泡沫铜在回收器中形成稳定的油层,如图 9(b) 所示。油经蠕动泵后被回收,与此同时,回收器因具有超疏水性而将水阻挡在回收器外,如图 9(c) 所示。油回收效率是衡量泡沫铜性能

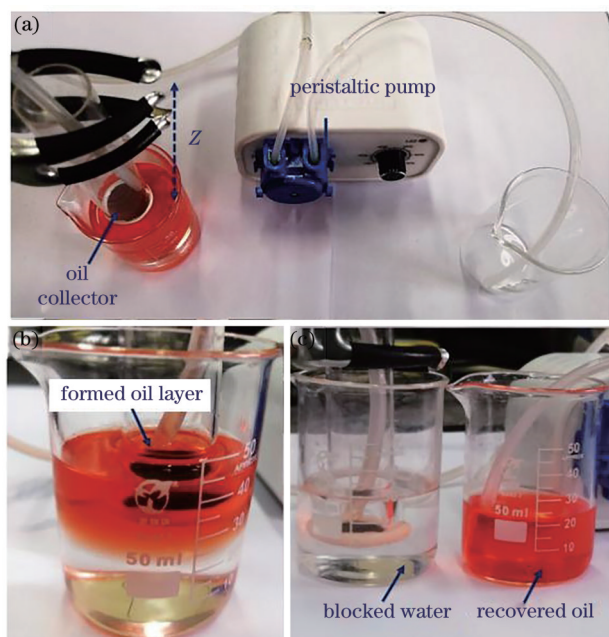


图 9 油回收。(a) 油回收装置；(b) 回收器中形成的油层；(c) 回收完成

Fig. 9 Oil recycle. (a) Oil recycle device; (b) formed oil layer in recoverer; (c) recycle finish

的重要指标,该指标可利用回收前油的体积与回收后油的体积之比进行表征,计算公式为

$$R = \frac{V_c}{V_o} \times 100\%, \quad (6)$$

式中: V_c 、 V_o 分别为初始油水混合物中油的体积以及回收得到的油的体积。在本次实验中,采用自制的油回收器对石油醚、豆油、椰子油基油水混合物进行回收,计算得其回收效率分别为 92.4%、95.2%、100%。

图 10 为油回收过程原理图。液滴在泡沫铜表面受到重力 F_G 、毛细力 F_C 的作用,合力 F 可以表示为

$$F = F_G + F_C. \quad (7)$$

液滴重力竖直向下,但因浸润性差异,油滴的毛细力 F_C 向上,而水滴的毛细力 F_C 向下,最终油滴受到向上的合力而被泡沫铜吸附,进而被回收,而水滴

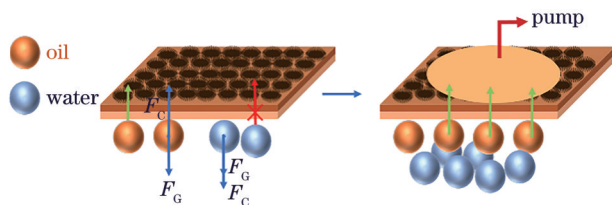


图 10 油回收原理图

Fig. 10 Schematic of oil recycle

则始终无法通过表面。

4 结 论

采用纳秒激光一步刻蚀法对泡沫铜表面进行改性,结合纳秒激光刻蚀原理研究了激光加工参数对表面浸润性的影响,并探讨了特殊浸润性表面在油回收中的有效性,得到如下结论:

1) 激光加工参数通过影响表面粗糙微纳结构的分布来影响表面的浸润性,且激光功率、扫描间距的影响大于扫描速度的影响,最佳浸润性表面的加工条件为:激光功率 $P=16\text{ W}$,扫描速度 $v=400\text{ mm/s}$,扫描间距 $d=10\text{ }\mu\text{m}$ 。

2) 改性的特殊浸润性表面可以用于油回收,该表面对不同油的回收效率均在 92% 以上。

3) 纳秒激光刻蚀法可为解决实际含油废水处理的问题提供一定参考;相比化学方法,激光刻蚀方法更高效环保,且与超快激光加工相比成本更低。

参 考 文 献

- [1] Eum K Y, Phiri I, Kim J W, et al. Superhydrophobic and superoleophilic nickel foam for oil/water separation[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2019, 36(8): 1313-1320.
- [2] Alnaser A S, Khan S A, Ganeev R A, et al. Recent advances in femtosecond laser-induced surface structuring for oil-water separation[J]. Applied Sciences, 2019, 9(8): 1554.
- [3] Feng L, Zhang Z, Mai Z, et al. A superhydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43: 2012-2014.
- [4] Fan W Z, Qian J, Bai F, et al. A facile method to fabricate superamphiphobic polytetrafluoroethylene surface by femtosecond laser pulses[J]. Chemical Physics Letters, 2016, 644: 261-266.
- [5] Gao R, Liu Q, Wang J, et al. Construction of superhydrophobic and superoleophilic nickel foam for separation of water and oil mixture[J]. Applied Surface Science, 2014, 289: 417-424.
- [6] Ha K H, Chu C N. Fabrication of an oil-water separation copper filter using laser beam machining[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2016, 26(4): 045008.
- [7] Kietzig A M, Hatzikiriakos S G, Englezos P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces[J].

- Langmuir, 2009, 25(8): 4821-4827.
- [8] Li G Q, Fan H, Ren F F, et al. Multifunctional ultrathin aluminum foil: oil/water separation and particle filtration[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(48): 18832-18840.
- [9] Lian Z, Xu J, Wang Z, et al. Nanosecond laser-induced underwater superoleophobic and underoil superhydrophobic mesh for oil/water separation[J]. Langmuir, 2018, 34(9): 2981-2988.
- [10] Ye S, Cao Q, Wang Q, et al. A highly efficient, stable, durable, and recyclable filter fabricated by femtosecond laser drilling of a titanium foil for oil-water separation[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 37591.
- [11] Yang S, Yin K, Wu J R, et al. Ultrafast nanostructuring of superwetting Ti foam with robust antifouling and stability towards efficient oil-in-water emulsion separation[J]. Nanoscale, 2019, 11(38): 17607-17614.
- [12] Yang Q B, Deng B, Wang Y T, et al. Superhydrophobic surface of aluminium base induced by femtosecond laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(10): 101408.
- 杨奇彪, 邓波, 汪于涛, 等. 飞秒激光诱导铝基的超疏水表面[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(10): 101408.