

白铜基体低表面能复合膜的制备 及其耐腐蚀性能研究

顾强, 陈英, 陈东, 张泽霆, 李小江, 刘皓然

(浙江海洋大学 石化与能源工程学院, 浙江 舟山 316000)

摘要: **目的** 研究混合修饰构筑白铜超疏水表面的可行性及防腐性能。**方法** 以白铜为基体, 采用简单的化学刻蚀法, 以硝酸银溶液作为刻蚀液, 经肉豆蔻酸和十二硫醇的混合乙醇溶液修饰来制备超疏水白铜。采用接触角测量仪、XRD、FTIR、SEM、EDS 对超疏水白铜表面性能和结构等进行了表征, 并利用 Tafel 曲线和电化学阻抗谱研究低表面能复合膜的耐蚀性能。**结果** 肉豆蔻酸和十二硫醇的疏水长链都组装到薄银层表面, 其中肉豆蔻酸和薄银层的键合形式为双齿桥式复合模式, 超疏水白铜表面形貌由微米级枝晶和纳米级乳突状结构组成, 同时材料表面与水的接触角达到 157.4° , 表现出超疏水水平。此外, 制备的超疏水白铜表面具有良好的化学稳定性和耐腐蚀性能, 在水、有机溶液、3.5%NaCl 溶液中分别浸泡 2 d, 所有样品表面仍表现为超疏水水平。由 Tafel 极化曲线拟合参数计算可知, 其缓蚀效率达到 83.9%。**结论** 以两种低表面能物质混合修饰来制备超疏水白铜表面的方法是可行且有效的, 且该复合膜具有优良的耐腐蚀性能。

关键词: 混合修饰; 白铜; 刻蚀; 超疏水; 复合膜; 耐腐蚀

中图分类号: TG146.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)08-0220-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.08.030

Preparation of Copper Alloys Based Low Surface Energy Composite Film and Its Corrosion Resistance

GU Qiang, CHEN Ying, CHEN Dong, ZHANG Ze-ting, LI Xiao-jiang, LIU Hao-ran

(School of Petrochemical and Energy Engineering, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316000, China)

ABSTRACT: The work aims to study the feasibility and anticorrosion performance of building mixed-modified copper alloy super-hydrophobic surface. Copper alloy was used as matrix and a simple chemical etching method was adopted to prepare the super-hydrophobic copper alloy with silver nitrate solution as the etching solution in the ethanol solution mixed with myristic acid and n-dodecanethiol. The surface properties and structure of super-hydrophobic copper alloy were characterized by contact angle measuring instrument, XRD, FTIR, SEM and EDS and the corrosion resistance of low surface energy composite film was investigated by Tafel curve and electrochemical impedance spectroscopy. From the results, hydrophobic long chains of myristic acid and n-dodecanethiol were assembled on the surface of thin silver layer, in which the binding form of myristic acid and thin

收稿日期: 2018-02-06; 修订日期: 2018-06-12

Received: 2018-02-06; **Revised:** 2018-06-12

基金项目: 浙江省科技计划项目 (2016C33031); 舟山市科技计划项目 (2015C41017)

Fund: Zhejiang Science and Technology Project (2016C33031), Zhoushan Science and Technology Project (2015C41017)

作者简介: 顾强 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋油气工程。

Biography: GU Qiang (1992—), Male, Master, Research focus: marine oil and gas engineering.

通讯作者: 陈英 (1967—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为油气储运与加工过程的污染控制与环境保护方向。

Corresponding author: CHEN Ying (1967—), Female, Doctor, Professor, Research focus: oil and gas storage and processing pollution control and environmental protection.

silver layer was double-dentate bridging compound mode. The surface morphology of super-hydrophobic copper alloy was composed of micron dendrites and nanoscale papillary structures. At the same time, the surface water contact angle of the material reached 157.4 degree super-hydrophobic level. In addition, the prepared super-hydrophobic copper alloy surface had good chemical stability and corrosion resistance. The surface of all samples still showed super-hydrophobic level after being immersed in water, organic solution, NaCl solution of 3.5wt.% for 2 d. According to the calculation of Tafel polarization curve fitting parameters, the corrosion inhibition efficiency reached 83.9%. It is feasible and effective to prepare super-hydrophobic copper alloy surface by mixing two kinds of low surface energy materials and the composite film has excellent corrosion resistance.

KEY WORDS: mixed-modified; copper alloy; etching; super-hydrophobic; composite film; corrosion resistance

当前土壤油品污染的检测方法大多采用四电极法,铜及其合金因具有优良的导电导热性能,常被作为接地电极应用于四电极法中,然而铜电极在复杂的土壤环境中极易受到腐蚀^[1-2],造成材料损失和检测精度失准。如何提高铜材料的耐腐蚀性能引起人们的高度关注^[3-5]。因超疏水表面具有自清洁和防水等性能,将金属表面处理形成超疏水表面,可使腐蚀和结冰等现象延缓发生^[6-7],即使在严苛的环境下,超疏水性的铜也有广阔的应用前景^[8]。

超疏水表面是指液滴在材料表面的表观接触角大于 150°、滚动角小于 10°的一类特殊表面^[9],其典型实例如“蝴蝶翅膀”和“水稻叶片”^[10-11]等。现有的制备超疏水表面的方法主要有两类:一是在粗糙表面修饰低表面能物质;二是在疏水表面上构建合适的微纳米粗糙结构^[12]。当前制备铜及其合金超疏水表面的方法主要有化学刻蚀法^[13]、化学沉积法^[14]、电化学方法^[15]、模板法^[16]和溶胶-凝胶法^[17]等,由于大都存在工艺复杂、制备要求高和周期长等缺点,大大限制了其在工业上的应用^[18-20]。化学刻蚀法是利用化学溶液直接刻蚀固体表面得到合适的粗糙结构,再辅以低表面能物质修饰使材料表面达到超疏水性能。该方法具有设备简单、操作简便和粗糙度易于控制等优点。Dai 等^[21]分别用 NaOH 溶液、NaOH+K₂S₂O₈ 的混合液刻蚀纯铜网表面,并经磷酸正十八脂修饰使铜表面达到超疏水平。代学玉等^[22]用硝酸银溶液刻蚀铜片,得到树枝晶状的微纳米二元结构的粗糙表面,后经 12-羟基硬脂酸(HSA)进行修饰,成功制备了水接触角为 158°的超疏水表面。目前,尚无采用化学刻蚀法,经混合修饰得到超疏水白铜表面的相关文献报道。

本文以硝酸银溶液为刻蚀液,利用化学刻蚀法在白铜表面构筑具有微纳米粗糙结构的银颗粒聚集体(薄银层),后以肉豆蔻酸-十二硫醇的混合乙醇溶液对其进行修饰,成功制备了超疏水白铜表面。文中分别研究了反应时间、反应温度、刻蚀液浓度以及肉豆蔻酸和十二硫醇浓度对表面润湿性能的影响,并对该表面的形貌、疏水性能及耐腐蚀性能进行了表征。

1 实验

1.1 试剂及材料

BZn18-18 白铜(Cu>53.5%,Zn 余量,Ni<19.5%),扬州市正中不锈钢有限公司;硝酸银(≥99.95%),上海制药总厂;肉豆蔻酸(≥98.0%),国药集团化学试剂有限公司;十二硫醇(≥99.0%),国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯;蒸馏水,实验室自制。

1.2 超疏水表面的制备

超疏水表面的制备过程见图 1。首先对白铜表面进行清洗,以白铜(制作成 3 cm×6 cm)为基材,用金相砂纸打磨 20 min 以除去表面氧化物,打磨到光亮程度即可,然后用无水乙醇、丙酮分别超声清洗 3 次,每次清洗 5 min,最后用去离子水清洗,氮气吹干待用。

对白铜表面进行刻蚀。将白铜放入 0.029 mol/L 的硝酸银溶液中静置一定时间,取出后用去离子水清洗 3 次,氮气烘干待用。最后将白铜浸入一定浓度的肉豆蔻酸和十二硫醇混合乙醇溶液中,控制温度和时间,取出后去离子水清洗 3 次,氮气烘干即可。

1.3 表征分析

采用扫描电子显微镜(SEM, XFlash Detector 430-M)观察样品表面形貌。室温下用接触角测量仪(TBU90E)表征样品表面的水接触角,用蒸馏水作为探测液,所用水滴量为 5 μL,以测得的 6 个点的平均值作为所测样品的接触角。用 X 射线衍射仪(XRD, DX-2700 型)分析样品的物相,样品为从超疏水白铜表面刮下的粉末,扫描范围为 20°~80°。样品表面化学组成采用 Nicolet Nexus 870 型红外分光光度(IR)测试,使用反射模式。采用扫描电子显微镜能谱仪(EDS, XFlash Detector 430-M)对样品表面元素进行定性分析。采用 CHI-600 型电化学工作站(美国 Gamry 公司)测量白铜和超疏水白铜表面的 Nyquist 图和极化曲线,检测其耐腐蚀性能。

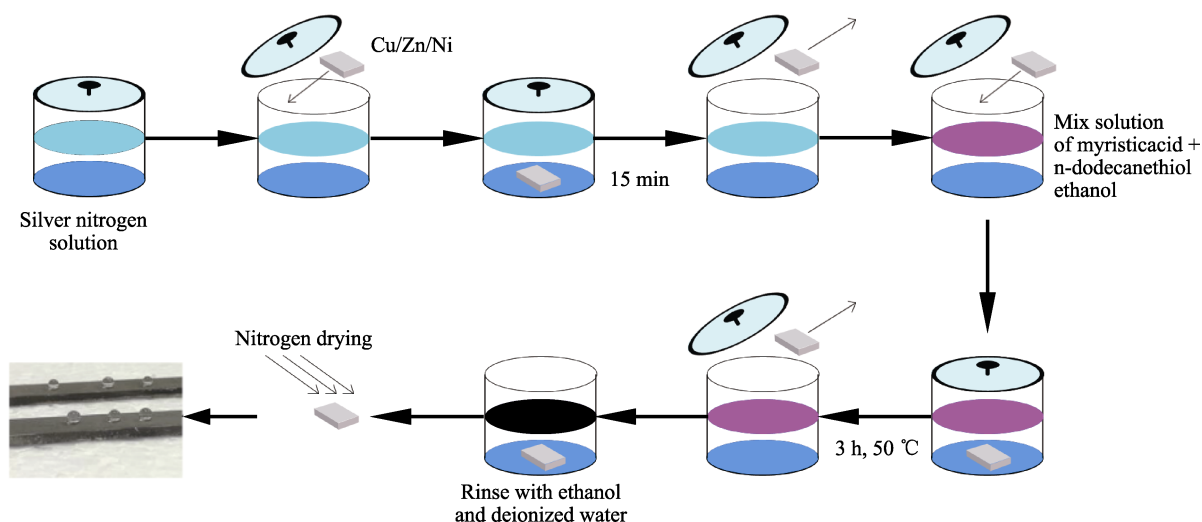


图1 超疏水铜合金表面制备过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of super-hydrophobic copper alloy surface preparation process

2 结果与讨论

2.1 硝酸银刻蚀时间的影响

图2为刻蚀时间对白铜表面水接触角的影响。由图2可知,刻蚀时间从2 min增加到15 min,接触角从 148° 上升到 154.2° ,继续增加刻蚀时间到50 min,接触角逐渐下降到 146° 。显然刻蚀时间对接触角的影响是先增加再降低。这可能是反应时间不足(未达到15 min)时,硝酸银溶液对白铜表面的蚀刻不完全,未能在白铜表面形成合适的粗糙结构,导致肉豆蔻酸和十二硫醇在银颗粒聚集体(薄银层)表面的吸附不充分,接触角未达到 150° 的超疏水水平。但当反应时间超过适应反应时间(15 min)后,白铜表面构筑的粗糙结构发生交联并且塌陷^[23],导致水滴和白铜表面的接触面积增大,反映为白铜表面水接触角降低。本文适宜刻蚀时间为15 min,此时接触角达到峰值,为 154.2° 。

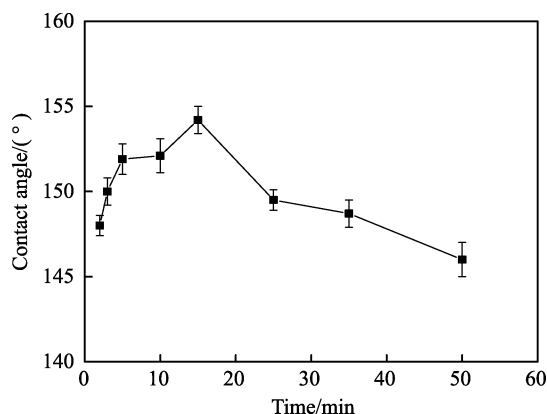


图2 刻蚀时间对于白铜表面接触角的影响
Fig.2 Effect of etching time on contact angle of copper alloy surface

2.2 肉豆蔻酸和十二硫醇浓度的影响

白铜经硝酸银溶液刻蚀后,再用低表面能肉豆蔻酸和十二硫醇进行修饰。图3和图4分别为肉豆蔻酸浓度和十二硫醇浓度对白铜表面水接触角的影响。由图3可知,当肉豆蔻酸浓度增加到 0.5 mmol/L 时,接触角增加到 147.5° ,之后随着浓度的增加,接触角无明显变化。由图4可知,十二硫醇浓度增加 0.5 mmol/L 时,接触角从 63° 增加到 141.2° ,随后浓度继续增加,接触角逐渐增加到 150.4° 后趋于平缓。综合图3和图4,肉豆蔻酸和十二硫醇的浓度对接触角的变化趋势大体相同,都是随着浓度的升高,水接触角先升高到达峰值,后趋于平稳。这可能是因为在肉豆蔻酸浓度/十二硫醇浓度较低时,疏水长链组装不够,当达到适宜浓度后,组装长链趋于饱和,随后浓度的增加对接触角的变化已无明显影响^[23]。因此,肉豆蔻酸和十二硫醇的最佳浓度分别为 2 mmol/L 和 6 mmol/L 。

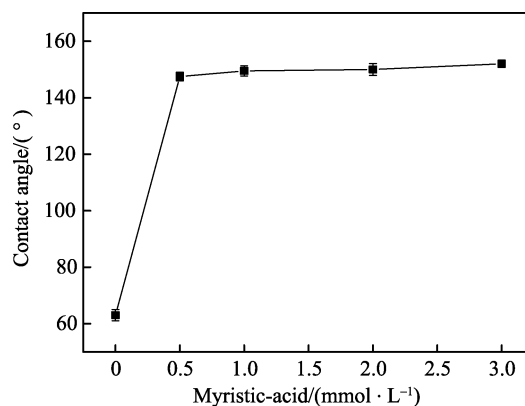


图3 肉豆蔻酸浓度对白铜表面接触角的影响
(4 mmol/L 十二硫醇、温度 50°C 、时间 2 h)

Fig.3 Effect of myristic acid concentration on contact angle of copper alloy surface(4 mmol/L n-dodecanethiol, temperature at 50°C , time of 2 h)

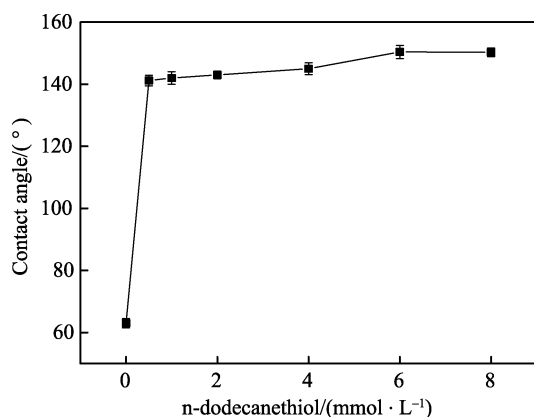


图 4 十二硫醇浓度对于白铜表面接触角的影响 (2 mmol/L 肉豆蔻酸、温度 50 °C、时间 2 h)
Fig.4 Effect of n-dodecanethiol concentration on contact angle of copper alloy surface (2 mmol/L myristic acid, temperature at 50 °C, time of 2 h)

2.3 修饰时间的影响

图 5 为刻蚀后的白铜经肉豆蔻酸和十二硫醇混合乙醇溶液修饰后, 修饰时间对接触角的影响。修饰时间从 0.5 h 增加到 3 h, 接触角从为 150.5° 上升到 154.5°, 继续增加修饰时间到 10 h, 接触角逐渐下降到 151.5°。显然修饰时间对接触角的影响是先增加再降低。这可能是修饰时间不足 (未达到 3 h) 时, 十二硫醇和肉豆蔻酸的疏水长链还未完全组装在薄银层上, 键合还不完全^[24]; 当修饰时间超过适时反应时间 (3 h) 后, 疏水长链可能会发生交联, 导致接触角降低。因此本文修饰时间以 3 h 为宜。

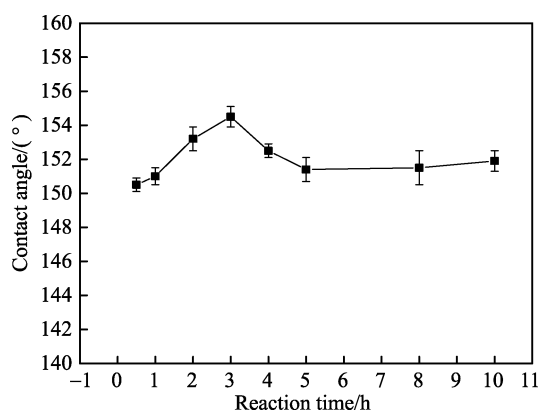


图 5 修饰时间对白铜表面接触角的影响 (2 mmol/L 肉豆蔻酸和 4 mmol/L 十二硫醇混合乙醇溶液、温度 50 °C)
Fig.5 Effect of modification time on contact angle of copper alloy surface (2 mmol/L myristic acid and 4 mmol/L n-dodecane mixed ethanol solution, temperature at 50 °C)

2.4 修饰温度的影响

图 6 为刻蚀后的白铜经肉豆蔻酸和十二硫醇混合乙醇溶液修饰后, 修饰温度对接触角的影响。修饰温度从 20 °C 增加到 50 °C, 接触角从为 146° 上升到

154.2°, 继续增加修饰温度到 70 °C, 接触角逐渐下降到 151°, 发现修饰温度对接触角的影响为先增加后降低。这可能是因为当温度未达到 50 °C 时, 随着温度的升高, 肉豆蔻酸和十二硫醇的疏水长链在薄银层表面的组装速度加快, 表现为接触角增大; 但当温度高于 50 °C 后, 在 70 °C 下观察到白铜表面发生龟裂现象^[25], 这可能是由于疏水长链发生断裂所致, 表现为接触角降低。

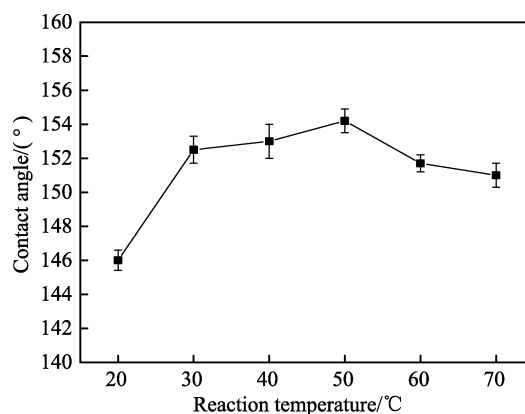


图 6 修饰温度对白铜表面接触角的影响 (2 mmol/L 肉豆蔻酸和 4 mmol/L 十二硫醇混合乙醇溶液、时间 2 h)
Fig.6 Effect of modified temperature on contact angle of copper alloy surface (2 mmol/L myristic acid and 4 mmol/L n-dodecane mixed ethanol solution, time of 2 h)

2.5 白铜材料表面形貌及其润湿性

利用扫描电镜 (SEM) 对制备的超疏水白铜表面形貌进行观察。图 7a、b 分别是在 5000 倍和 10 000 倍率下的超疏水白铜表面 SEM 图像。由图 7a 可以发现, 当刻蚀后的白铜在肉豆蔻酸和十二硫醇的混合乙醇溶液中反应 3 h 后, 样品表面形成了层状的叶状/枝蔓状结构, 经放大 (图 7b) 可以看到, 这些层状结构实质上是类似树枝状多孔的微纳米级多层复合结构。这些树枝状结构由微米级的枝晶和纳米级乳突状凸起结构组成^[23], 此时水接触角 (CA) 为 157.4° (图 8c), 并且在该表面上, 水滴极不稳定, 稍微倾斜表面 (<5°) 水滴就会迅速滚落, 显示其具有小的滚动角, 表明白铜表面达到超疏水水平。此外, 白铜经硝酸银溶液刻蚀后, 表面水接触角从刻蚀前的 103.7° (图 8a) 降低为 64.2° (图 8b), 进一步以低表面能物质混合修饰后, 表面水接触角增大到 157.4°。该过程可用 Wenzel 模型^[24]和 Cassie-Baxter 模型^[25]解释。Wenzel 方程为:

$$\cos\theta_w = r\cos\theta \quad (1)$$

式中: θ_w 为粗糙表面的静态接触角; r 为表面粗糙度常数。经清洗的白铜表面接触角为 103.7°, 表现为疏水状态; 经硝酸银溶液刻蚀后, 在其表面具有了一定的粗糙度, 而 θ_w 随着粗糙度的增加而降低, 因此刻蚀后白铜表面的水接触角降低为 64.2°, 转变为亲水状态。

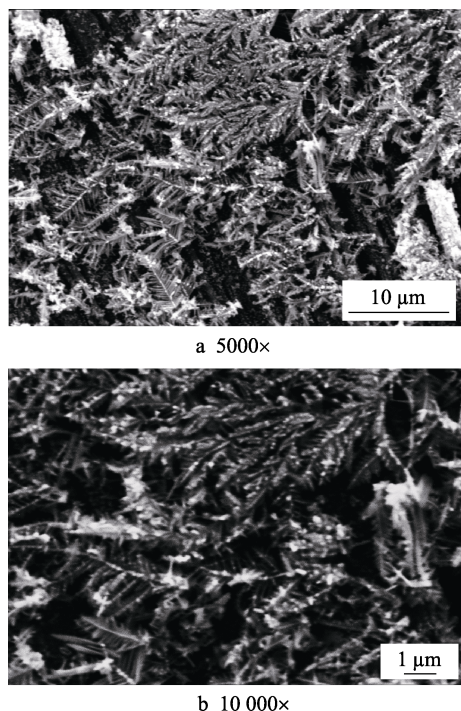


图7 肉豆蔻酸和十二硫醇混合修饰后的表面 SEM 图像
Fig.7 SEM images of surface after being modified by mixed-myristic acid and dodecanethiol

根据 Cassie-Baxter 方程,液滴一部分与固体表面突起物直接接触,另一部分与空气直接接触,这时表观接触角可以表示为:

$$\cos\theta = f\cos\theta_w + f - 1 \quad (2)$$

式中: θ_w 为本征接触角(清洗后的白铜表面接触角); θ 为表观接触角(超疏水表面接触角)。经肉豆蔻酸和十二硫醇混合修饰后, $\theta=157.4^\circ$, $\theta_w=103.1^\circ$, 可得到 $f=0.105$, 表明水滴有超过 89.5% 的面积与空气直接接触, 只有小于 10.5% 的水滴与白铜表面接触。这种现象的主要原因是白铜表面形成了合适的微观结构, 使空气进入粗糙结构的空隙中, 从而在水滴和白铜表面之间形成了一层空气垫^[26], 进而有效阻止了水滴渗透到白铜表面, 同时降低了水滴与白铜表面的接触面积, 直观表现为白铜表面的水接触角达到 157.4° , 转变为超疏水状态。

2.6 化学组成

由图 9 可知, 刻蚀前, 白铜 XRD 谱图(曲线 a)分别在 42.46° 、 49.43° 、 73.8° 处出现衍射峰, 根据 PDF 卡片(JCPDS No.04-2621), 它们分别归属于 $\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ (111)、 $\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ (200)、 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ (220)。硝酸银溶液刻蚀后, 白铜的 XRD 谱图(曲线 b)在 36.4° 和 38.1° 处出现 Ag(100)和 Ag(111)特征衍射峰^[22], Ag 单质的出现是由于硝酸银与白铜发生了置换反应, 置换反应式为:

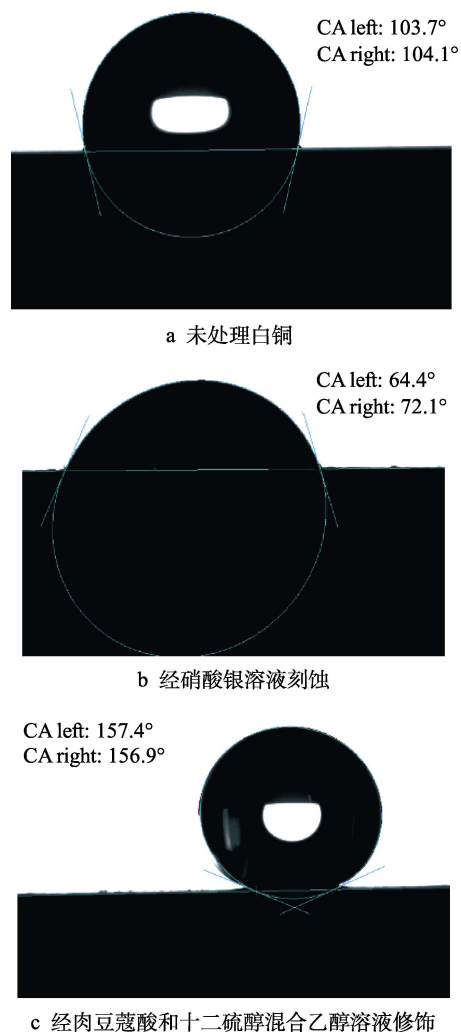


图8 不同条件下白铜表面水接触角图像

Fig.8 Image of surface contact angle of copper alloy under different conditions: a) untreated copper alloy; b) copper alloy is etched with silver nitrate solution; c) modified with a mixed ethanol solution of myristic acid and n-dodecanethiol

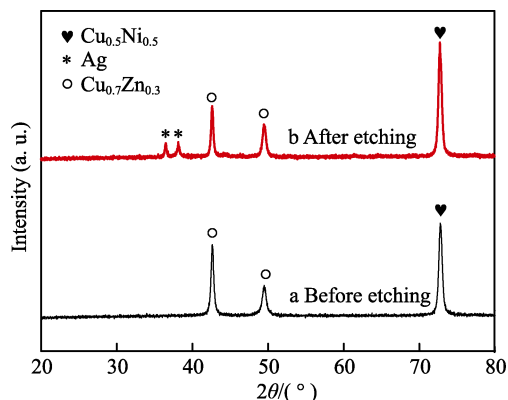


图9 刻蚀前后的白铜表面 X 射线衍射谱图
Fig.9 X-ray diffraction pattern of the copper alloy after and before etching

由图 10 曲线 a 可知, 肉豆蔻酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$)在 1702 cm^{-1} 处有一个强峰, 归属于 $-\text{COOH}$ ^[28], 2916.6 cm^{-1} 和 2848.9 cm^{-1} 处出现的吸收峰分别归属于亚甲基($-\text{CH}_2$)的反对称伸缩振动和对称伸缩振动^[29]。

由图 10 曲线 b 和 c 可知, 在 1648.8 cm^{-1} 和 1470.8 cm^{-1} 处出现吸收峰, 分别归属于羧酸盐 ($-\text{COO}^-$) 的反对称伸缩峰和对称伸缩峰^[30], 而 2918.8 cm^{-1} 和 2850.2 cm^{-1} 归于亚甲基。

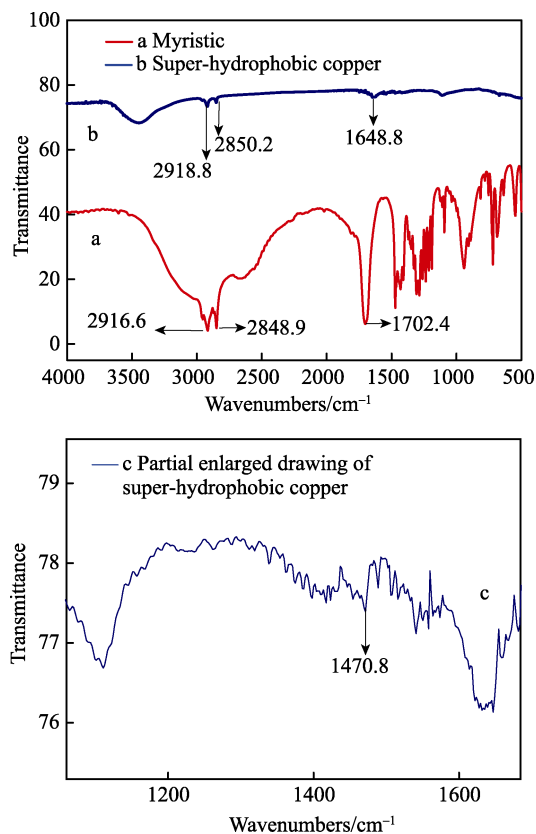


图 10 FTIR 红外光谱

Fig.10 FTIR infrared spectroscopy

对比图 10 曲线 a 和 b 可知, 当肉豆蔻酸修饰白铜后, 属于羧酸 ($-\text{COOH}$) 的谱峰 (1702.4 cm^{-1}) 消失, 而属于羧酸盐 ($-\text{COO}^-$) 的谱峰 1648.8 cm^{-1} 和 1470.8 cm^{-1} 出现, 表明 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ 与金属表面化学键合^[31]。另外, 因肉豆蔻酸中的羧酸与金属化学键合, 使得肉豆蔻酸中的亚甲基谱峰, 从键合前的 2916.6 cm^{-1} 和 2848.9 cm^{-1} 紫移到键合后的 2918.8 cm^{-1} 和 2850.2 cm^{-1} 。根据 $-\text{COO}^-$ 的反对称伸缩峰 (记为 ν_a) 和对称伸缩峰 (记为 ν_s) 的峰位差值 $\Delta\nu$ ($\Delta\nu = \nu_a - \nu_s$) 可判断化学键合的具体形式, 即当 $\Delta\nu > 200\text{ cm}^{-1}$ 时为单齿键合, 当 $\Delta\nu < 100\text{ cm}^{-1}$ 时为双齿螯键合, 当 $\Delta\nu = 100 \sim 200\text{ cm}^{-1}$ 时为双齿桥式键合^[32-33]。本文中 $\Delta\nu = 188\text{ cm}^{-1}$, 说明肉豆蔻酸和金属为双齿桥式键合。

图 11 是白铜经刻蚀前、刻蚀后以及肉豆蔻酸和十二硫醇溶液混合修饰后的 EDS 能谱。由图 11a 可知, 白铜的 EDS 能谱有 Cu、Zn 和 Ni 元素谱峰, 这是因为白铜由 Cu、Zn 和 Ni 元素组成。由图 11b 可知, 白铜经硝酸银溶液刻蚀后, 不仅存在 Cu、Zn 和 Ni 的元素谱峰, 还存在 Ag 元素谱峰, 这进一步说明 Ag 成功置换到白铜表面 (这与 XRD 的分析结果一致)。由图 9c 可知, 经肉豆蔻酸和十二硫醇混合修饰

后, 能谱出现了 C、O 和 S 元素谱峰, S 元素的出现表明十二硫醇的疏水长链可能组装到白铜表面^[29]。

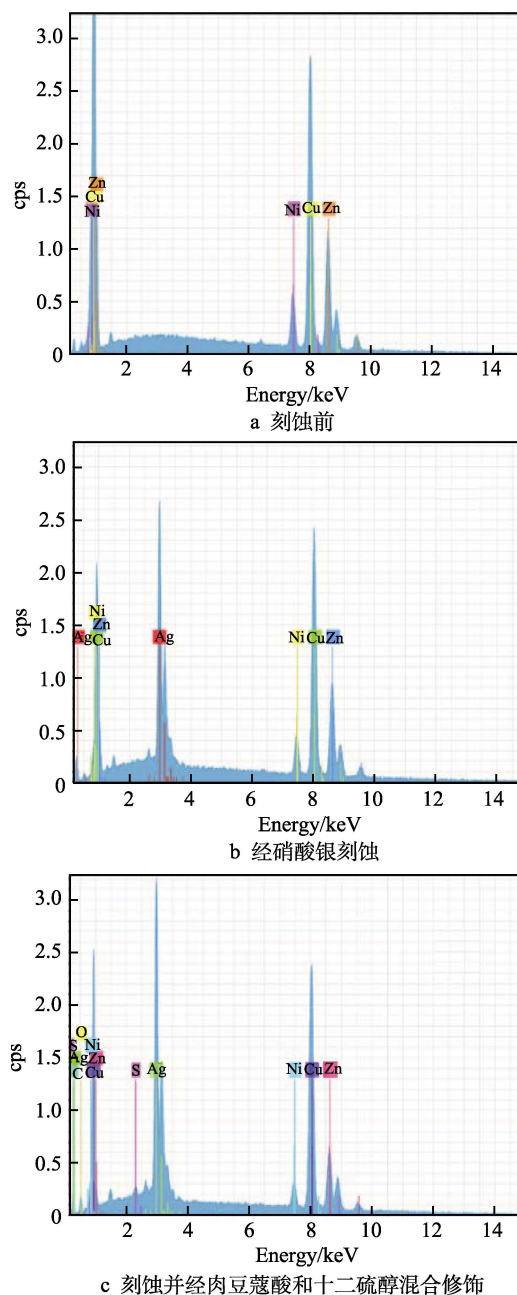


图 11 不同条件下的白铜表面 EDS 能谱

Fig.11 EDS spectrum under different conditions: (a) copper alloy surface; (b) copper alloy etched by silver nitrate aqueous solution; (c) etched copper alloy modified with myristic acid and n-dodecanethiol

2.7 化学稳定性和耐腐蚀性

将制备的超疏水材料浸泡在水和有机溶剂中, 通过分析材料表面水接触角随着浸泡时间的变化范围来研究其化学稳定性^[35-37]。图 12 为将样品分别浸泡在水和乙醇、3.5%氯化钠、甲苯等常用溶液中, 超疏水白铜表面水接触角随浸泡时间增加的变化曲线。由图 12 中的曲线可知, 在不同溶液中浸泡的超疏水白

铜表面, 水接触角都表现为随着浸泡时间的增加而逐渐降低, 浸泡 3 d 时, 期间水接触角大都在 150° 以上, 还表现出超疏水水平, 表明超疏水白铜在一定浸泡时间内具有良好的化学稳定性。之后随着浸泡时间的延长, 样品在各个溶液中浸泡后, 水接触角不断下降, 逐渐由超疏水性能转变为疏水性能, 白铜表面的超疏水性能逐渐丧失。

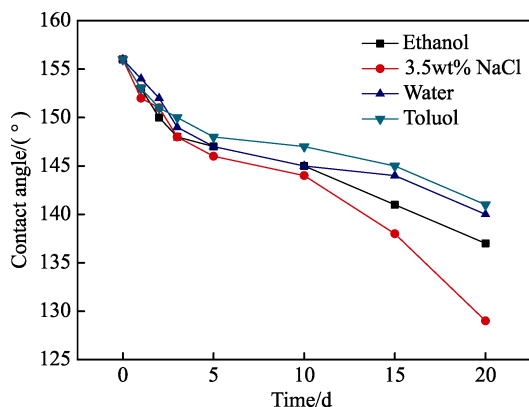
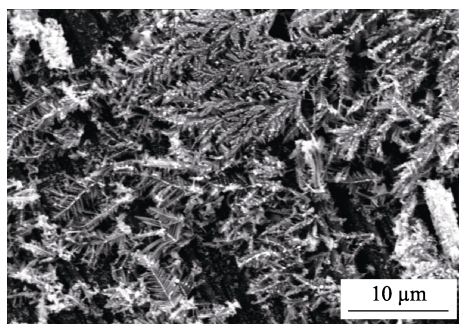


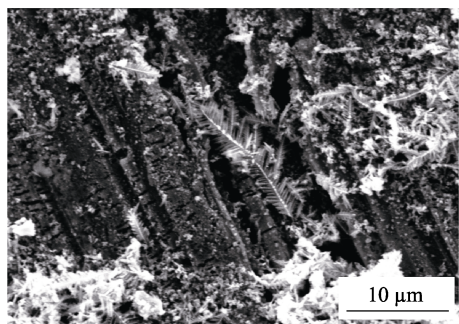
图 12 超疏水白铜浸泡在不同溶液中表面水接触角随浸泡时间的变化

Fig.12 Change of contact angle on sample surface with the increasing immersion time when super-hydrophobic copper alloy is immersed in different solutions

为探究样品疏水性能降低的原因, 选取水接触角降低最快的 3.5%NaCl 溶液浸泡样品, 分别对浸泡前 (图 13a) 和浸泡 20 d 后 (图 13b) 的表面形貌进行



a 浸泡前



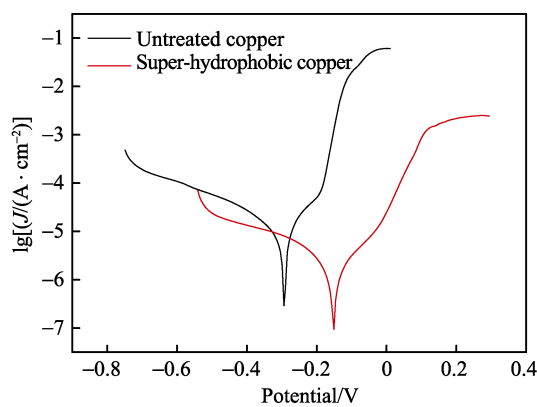
b 浸泡20 d后

图 13 超疏水白铜在 3.5% NaCl 溶液中浸泡前后的 SEM 图

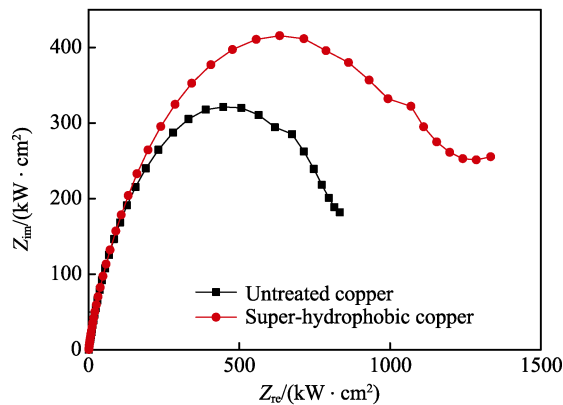
Fig.13 SEM images of Super-hydrophobic copper alloy before (a) and after (b) being immersed in 3.5wt.% NaCl solution

观察, 发现样品在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 20 d 后, 表面微簇变得稀疏且粒径变小, 微纳米阶层结构已基本消失。原因可能为: 肉豆蔻酸和十二硫醇在薄银层表面组装的疏水长链在碱性溶液中发生解离, 从而脱离薄银层, 表现为样品表面的水接触角不断降低, 浸泡时间越长, 疏水长链发生解离越多, 接触角下降越明显。

为研究超疏水白铜的耐腐蚀性能, 用电化学工作站对未经处理白铜和超疏水白铜进行 Tafel 极化曲线和 Nyquist 图测试, 确定其在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电位和腐蚀电流。如图 14a 和表 1 所示, 超疏水白铜腐蚀电位为 -0.224 V, 比未经处理白铜的 (-0.305 V) 更正。超疏水白铜的腐蚀电流密度为 3.473×10^{-6} A/cm², 远低于未处理白铜的腐蚀电流密度 (2.152×10^{-5} A/cm²)。使用 Nyquist 曲线评估阻抗, 如图 14b 所示, 超疏水白铜阻抗谱弧半径明显比未经处理白铜的阻抗谱弧半径大, 阻抗模值增加, 表明超疏水表面对白铜具有良好的保护作用。在 Tafel 极化曲线和 Nyquist 图中, 较低的腐蚀电流对应于较慢的腐蚀速率, 较大的 E_{corr} 或阻抗值对应更好的耐腐蚀性能, 且超疏水白铜的缓蚀效率达到 83.9%。因此在腐蚀性溶液中, 与未经处理的白铜相比, 超疏水白铜表面具有更好的抗腐蚀性能。



a Tafel极化曲线



b Nyquist图

图 14 未经处理白铜和超疏水白铜的电化学测试结果
Fig.14 Untreated copper alloy and super-hydrophobic copper alloy immersed in 3.5wt.% NaCl solution: (a) Tafel polarization curve; (b) Nyquist plot

表 1 未经处理白铜和超疏水白铜极化曲线拟合参数
Tab.1 Polarization curve fitting parameters of untreated copper alloy and super-hydrophobic copper alloy

样品	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$
Untreated copper	-0.305	2.152×10^{-5}	
Super-hydrophobic copper	-0.224	3.473×10^{-6}	83.9

3 结论

1) 利用简单的化学刻蚀法，通过硝酸银溶液刻蚀白铜表面得到具有羽毛状的亚微米级粗糙结构的薄银层，随后在肉豆蔻酸和十二硫醇的混合乙醇溶液中进行修饰，成功制备了水接触角为 157.4°的超疏水白铜表面。超疏水白铜表面具有良好的抗润湿性能。

2) SEM 图像显示超疏水白铜表面由纳米级的乳状突起物和微米级枝晶结构组成。FTIR 和 EDS 分析表明，在肉豆蔻酸和十二硫醇进行表面改性后，低表面能的肉豆蔻酸和十二硫醇都在薄银层表面进行自组装，其中肉豆蔻酸和薄银层的组装模式为双齿桥式复合模式键合。

3) 采用 Cassie-Baxter 理论对制备的超疏水白铜表面的疏水性能进行分析，结果表明水滴只有约 10.5%的接触面与固体表面接触，其余 89.5%的接触面积与空气接触。

4) 根据稳定性测试结果表明，以混合修饰制备的超疏水白铜在水和有机溶剂中具有良好的化学稳定性。由 Nyquist 图可知，在整个频率范围内，超疏水白铜的阻抗弧半径明显大于纯白铜，且由 Tafel 极化曲线拟合参数计算其缓蚀效率达到 83.9%，表明超疏水白铜具有良好的耐腐蚀性能。

参考文献：

[1] 王永红, 鹿中晖, 李英志. 西部内陆盐土中铜、铝的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(5): 303-306.
WANG Yong-hong, LU Zhong-hui, LI Ying-zhi. Corrosion behavior of copper and aluminum in western lithologic soils[J]. Journal of chinese society for corrosion and protection, 2005, 25(5): 303-306.

[2] 刘琼, 王庆娟, 杜忠泽. 铜在自然环境中的腐蚀研究[J]. 新技术新工艺, 2008(8): 80-82.
LIU Qiong, WANG Qing-juan, DOU Zhong-ze. Corrosion of copper in natural environment[J]. New technology & new process, 2008(8): 80-82.

[3] TAN Y J. An overview of techniques for characterizing inhomogeneities in organic surface films and underfilm localized corrosion[J]. Progress in organic coatings, 2013, 76(5): 791-803.

[4] ZHU J Y, HU X F. A novel route for fabrication of the corrosion-resistant superhydrophobic surface by turning operation[J]. Surface & coatings technology, 2017, 313(15):

294-298.

[5] TAN C, LI Q, CAI P, et al. Fabrication of color-controllable superhydrophobic copper compound coating with decoration performance[J]. Applied surface science, 2015, 328(15): 623-631.

[6] ZHAO L, LIU Q, GAO R, et al. One-step method for the fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy and its corrosion protection, antifouling performance[J]. Corrosion science, 2014, 80: 177-183.

[7] LIU Y, LIU J D, LI S Y, et al. One-step method for fabrication of biomimetic superhydrophobic surface on aluminum alloy[J]. Colloids and surfaces A, 2015, 11(5): 125-131.

[8] HUANG L Y, LIU Z L, LIU Y M, et al. Preparation and anti-frosting performance of super-hydrophobic surface based on copper foil[J]. International journal of thermal sciences, 2011, 50(4): 432-439.

[9] NAYAK B K, CAFFREY P O, SPEAK C R, et al. Superhydrophobic surfaces by replication of micro/nano-structures fabricated by ultrafast-laser-microtexturing[J]. Applied surface science, 2013, 266(2): 27-32.

[10] ZHENGY M, GAOX F, JIANG L. Directional adhesion of superhydrophobic butter fly wings[J]. Soft matter, 2007, 3: 178-182.

[11] LIUK S, YAO X, JIANG L. Recent developments in bio-inspired specialwettability[J]. Chemical society reviews, 2010, 39(8): 3240-3255.

[12] XU X H, ZHANG Z Z, YANG J. Fabrication of biomimetic superhydrophobic surface on engineering materials by a simple electroless galvanic deposition method[J]. Langmuir the ACS journal of surfaces & colloids, 2010, 26(5): 3654-3658.

[13] YIN Y S, LIU T, CHEN S G, et al. Structure stability and corrosion inhibition of super-hydrophobic film on aluminum in seawater[J]. Applied surface science, 2008, 255(5): 2978-2984.

[14] PIP H, HOU K, ZHOU C L, et al. Superhydrophobic Cu₂S@Cu₂O film on copper surface fabricated by a facile chemical bath deposition method and its application in oil-water separation[J]. Applied surface science, 2017, 396(28): 566-573.

[15] SONG J L, XU W J, LU Y, et al. Rapid fabrication of superhydrophobic surfaces on copper substrates by elecerochemical maching[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(24): 10910-10916.

[16] PENG C W, CHANG K C, WENG C J, et al. UV-curable nanocasting technique to prepare bio-mimetic superhydrophobic non-fluorinated polymeric surfaces for advanced anticorrosive coatings[J]. Polymer Chemistry, 2013, 4(4): 926-932.

[17] LI Y S, LU W J, WANG Y, et al. Studies of (3-mercaptopropyl) trimethoxysilance and bis(trimethoxysilyl) ethane sol-gel coating on copper and aluminum[J]. Spectrochimica acta part A, 2009, 73(5): 922-928.

[18] SEIFZADEH D, GOLMOGHANI-EBRAHIMI E. Formation of novel and crack free nanocomposites based on sol gel process for corrosion protection of copper[J]. Surface and coatings technology, 2012, 210(15): 103-112.

[19] TANG Y C, YANG J, YIN L T, et al. Fabrication of super-

- hydrophobic polyurethane/MoS₂, nanocomposite coatings with wear-resistance[J]. *Colloids & surfaces A: Physico-chemical & engineering aspects*, 2014, 459(14): 261-266.
- [20] QING Y Q, YANG C N, HU C B, et al. A facile method to prepare superhydrophobic fluorinated polysiloxane/ZnO nanocomposite coatings with corrosion resistance[J]. *Applied surface science*, 2015, 326(30): 48-54.
- [21] DAI C A, LIU N, CAO Y, et al. Fast formation of superhydrophobic octadecylphosphonic acid(ODPA) coating for self-cleaning and oil/water separation[J]. *Soft matter*, 2014, 10(5): 8116-8121.
- [22] 代学玉, 杨武, 郭昊, 等. 铜表面超疏水和超亲油银膜的制备和性能[J]. *机械工程材料*, 2012, 36(4): 42-45.
DAI Xue-yu, YANG Wu, GUO Hao, et al. Preparation and properties of superhydrophobic and superoleophilic silver film on copper[J]. *Mechanical engineering materials*, 2012, 36(4): 42-45.
- [23] GAO Y, YANG X, MEN Y, et al. Superhydrophobic inorganic-organic composite coatings with hybrid micro-nano binary structure on copper[J]. *Polymers for advanced technologies*, 2015, 26(11): 1320-1325.
- [24] 赵丽斌. 铜基超疏水表面的制备及性能研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2015.
ZHAO Li-bin. Study on fabrication and properties of superhydrophobic copper surface[D]. Lanzhou: Lanzhou jiaotong university, 2015.
- [25] 李恒达, 刘心中, 甘永江, 等. 肉豆蔻酸铜超疏水表面化学结构及其性能分析[J]. *功能材料*, 2014, 45(9): 80-83.
- [26] LI Heng-da, LIU Xin-zhong, GAN Yong-jiang, et al. Chemical structure and properties analysis of superhydrophobic myristate acid copper surface[J]. *Functional materials*, 2014, 45(9): 80-83.
- [27] RN W. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial & engineering chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [28] ABDCS B. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the faraday society*, 1944, 40(1): 546-551.
- [29] HEJAZI V, MOGHADAM A D, ROHATGI P, et al. Beyond wenzel and cassie-baxter: second-order effects on the wetting of rough surfaces[J]. *Langmuir the ACS journal of surfaces & colloids*, 2014, 30(31): 9423-9429.
- [30] ZHI C, HAO L M, CHEN A Q, et al. A rapid one-step process for fabrication of superhydrophobic surface by electrodeposition method[J]. *Electrochimica acta*, 2012, 59(4): 168-171.
- [31] LARMOUR I A, SAUNDERS G C, BELL S E J. Compressed metal powders that remain superhydrophobic after abrasion[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2010, 2(10): 2703-2706.
- [32] GUNASEKARAN S, NATARAJAN R K, KALA A. FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives [J]. *Spectrochimica acta part A: Molecular & biomolecular spectroscopy*, 2007, 68(2): 323-330.
- [33] XU W L, SONG A X, DONG S L, et al. A systematic investigation and insight into the formation mechanism of bilayers of fatty acid/soap mixtures in aqueous solutions[J]. *Langmuir the ACS journal of surfaces & colloids*, 2013, 29(40): 12380-12388.
- [34] YAN Q, LIN Y Y, WANG Y J, et al. Metal-driven hierarchical self-assembled one-dimensional nanohelices[J]. *Nano letters*, 2009, 9(12): 4500-4504.
- [35] DEACON G B, PHILLIPS R J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination[J]. *Coordination chemistry reviews*, 1980, 33(3): 227-250.
- [36] ISIMJAN T T, WANG T, ROHANI S. A novel method to prepare superhydrophobic, UV resistance and anti-corrosion steel surface[J]. *Chemical engineering journal*, 2012, 210(6): 182-187.
- [37] XU W G, NING T, YANG X C, et al. Fabrication of superhydrophobic surfaces on zinc substrates[J]. *Applied surface science*, 2011, 257(11): 4801-4806.
- [38] BOINOVICH L B, GNEDENKOV S V, ALPYSBAEVA D A, et al. Corrosion resistance of composite coatings on low-carbon steel containing hydrophobic and superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers[J]. *Corrosion science*, 2012, 55(2): 238-245.