

铝合金表面原位自组装超疏水膜层的制备及耐蚀性能

李松梅* 周思卓 刘建华

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 空天材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191)

摘要: 采用阳极氧化法在铝合金表面原位构造粗糙结构, 经表面自组装硅氧烷后得到超疏水自清洁表面, 与水滴的接触角最大可达 $157.5^\circ \pm 2.0^\circ$, 接触角滞后小于 3° 。通过傅立叶变换红外(FT-IR)光谱分析仪、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、能谱仪(EDS)、原子力显微镜(AFM)和接触角测试对阳极氧化电流密度、硅氧烷溶液中水的含量和自组装时间等参数进行了分析, 并得到制备超疏水自清洁表面的最优工艺参数。FE-SEM 及 AFM 的测试结果表明, 由自组装硅氧烷膜层的无序性形成的纳米结构和阳极氧化构造的微米级粗糙结构与硅氧烷膜层的低表面能的协同作用构成了稳定的超疏水表面。电化学测试(动电位极化)的结果表明, 原位自组装超疏水膜层极大地提高了铝合金的耐蚀性。

关键词: 超疏水; 原位; 自组装; 硅氧烷; 耐蚀性

中图分类号: O647; O646

Fabrication and Anti-Corrosion Property of *In situ* Self-Assembled Super-Hydrophobic Films on Aluminum Alloys

LI Song-Mei* ZHOU Si-Zhuo LIU Jian-Hua

(Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance of the Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, P. R. China)

Abstract: *In situ* rough structures on an aluminum alloy were formed by anodic oxidation method. After siloxane self-assembly on the rough structures, super-hydrophobic and self-cleaning films were fabricated. The static contact angle of the super-hydrophobic surface with a water drop was $157.5^\circ \pm 2.0^\circ$ at its maximum and the contact angle hysteresis was less than 3° . The influence of anodic oxidation current density, the water content of the siloxane solution, and self-assembly time on film formation were studied by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), atomic force microscopy (AFM) and contact angle measurements. Optimum parameters to fabricate the super-hydrophobic surface were obtained. FE-SEM and AFM results indicated that microstructures were obtained by anodic oxidation and nanostructures were obtained by the disorder of self-assembly film. Stable super-hydrophobic surfaces were produced by the cooperation of micro/nano-structures and the low surface free energy of the siloxane films. The electrochemical measurement (potentiodynamic polarization) indicated that the anti-corrosion property of the aluminum alloy was greatly improved by the *in situ* super-hydrophobic film.

Key Words: Super-hydrophobic; *In situ*; Self-assembly; Siloxane; Anti-corrosion property

近年来, 超疏水表面的制备及应用引起了人们很大的关注^[1-3]。超疏水表面是指水滴的静态接触角 (static contact angle, θ_s) 大于 150° 的表面^[4], 其中滚动

角小于 10° 的表面为自清洁表面。自然界中有很多超疏水自清洁表面, 如荷叶^[5], 一些昆虫的翅或腿^[6,7], 水滴不容易湿润这些表面, 而且很容易滚落, 同时带

Received: July 15, 2009; Revised: September 14, 2009; Published on Web: November 3, 2009.

*Corresponding author. Email: Songmei_li@buaa.edu.cn; Tel: +86-10-82317103.

The project was supported by the Aero-Science Fund, China (2007ZF51066).

航空科学基金(2007ZF51066)资助项目

走表面的污物,从而达到自清洁的效果.这种现象被称为荷叶效应. Barthlott 等^[8]进行对荷叶表面研究,发现其表面微小的柱状突起构成的粗糙结构和表面的疏水性蜡质的协同作用是造成其表面具有特殊湿润性能的原因.随后, Jiang 等^[9]提出荷叶表面存在的微米-纳米的分等级的粗糙结构使得与水滴接触的表面孔隙中存在空气,增大了表观接触角,减小了接触角滞后(contact angle hysteresis, $CAH = \theta_{adv} - \theta_{rec}$, 其中 θ_{adv} 为前进接触角, θ_{rec} 为后退接触角),最终造成超疏水自清洁现象.

人工超疏水表面的制备一直以来都是以模仿荷叶效应作为手段,即在疏水性材料表面构造粗糙结构^[10-12]或对粗糙表面进行疏水性处理^[13-17],衍生出很多独特的制备方法.这些方法制备的超疏水表面虽然疏水性能优异,但在很多领域之所以还没有成功的应用,主要原因在于其综合性能均有或多或少的缺陷,所以改进制备方法,提高超疏水表面的综合性能是其走向实际应用的第一步.

在诸多制备超疏水表面的方法中,模板法的工艺成熟且成本相对较低,有很大的发展空间.模板法主要采用纯铝的多孔阳极氧化膜作为模板,在对聚合物进行热挤压成型后构造超疏水表面^[18-20].但是,此方法得到的聚合物膜由于其与基体的结合力差、施工困难等缺陷,往往难于应用到金属表面.如果在零件上原位制备超疏水膜层则解决了以上难点.在金属基体上制备的超疏水自清洁表面不仅能够使其获得装饰效果,而且自清洁性能避免了腐蚀介质与金属的长时间接触,从而极大地提高了金属的耐腐蚀性能^[21,22].本文即采用具有诸多优异性能的现代日用、工业上应用最多的 LY12 铝合金作为制备超疏水表面的基体材料,对其表面进行阳极氧化后自组装低表面能的聚硅氧烷膜层,通过表面粗糙结构以及低表面能材料的协同作用在铝合金表面原位制备了超疏水自清洁表面.此外,硅氧烷水解后可以在阳极氧化铝合金表面形成强的化学键,保证了聚硅氧烷膜层与基体之间具有很好的结合力^[23,24];而且,通过缩聚形成的硅氧网络的高键能使硅氧烷基聚合物具有良好的热稳定性^[25].铝合金阳极氧化工艺不仅能在铝合金表面构造粗糙结构,而且还能够增加

基体的耐蚀性,同时原位生长的方式使得超疏水结构与基体之间具有良好结合力.

1 实验部分

1.1 试剂材料

LY12CZ 航空铝合金板材切割为尺寸 60 mm×40 mm×2 mm,其成分列于表 1.

十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷(G502, 雪佳氟硅化学有限公司); 甲醇, 硫酸及氯化钠(分析纯, 北京化工厂); 十八水合硫酸铝(分析纯, 天津市福晨化学试剂厂).

1.2 试样前处理

LY12CZ 铝合金首先经 NaOH(40 g·L⁻¹)溶液除去表面包铝层; 水磨砂纸打磨至 1000#, 去离子水超声波清洗 10 min; 基体随后采用 NaOH(40 g·L⁻¹)在 60 °C 下碱洗 2 min, 室温下采用三酸出光液(CrO₃/HNO₃/HF)出光 1 min, 去离子水清洗等处理后备用.

1.3 铝合金阳极氧化

预处理后的 LY12CZ 铝合金采用硫酸恒电流阳极氧化工艺, 硫酸浓度为 180 g·L⁻¹, 溶液中 Al³⁺离子的浓度为 10 g·L⁻¹, 控制温度为 30 °C, 控制电流密度在 1.00 至 8.00 A·dm⁻² 之间, 阳极氧化 2 h 后得到不同粗糙结构的表面. 阳极氧化后的试样经去离子水冲洗数次, 以去除表面残留的溶液, 立即进行下一步处理.

1.4 自组装低表面能材料修饰表面

配制总体积 100 mL 不同摩尔比例的甲醇及去离子水溶液, 滴加 G502 并控制浓度为 0.01 mol·L⁻¹, 30 °C 下磁力搅拌, 老化 2 h, 溶液呈半透明的乳白色. 将阳极氧化后或预处理后的试样浸入该溶液中, 恒温水浴 30 °C 反应若干小时后取出. 去离子水洗数次以去除表面未反应的小分子和溶剂, 80 °C 下固化 1 h 后获得的试样进行下一步测试.

1.5 膜层性能的测试及表征

试样表面粗糙结构的表征采用场发射扫描电镜 FE-SEM(Hitachi S-4800 SEM). 采用能谱仪 EDS(Hitachi S-530, Oxford Link2SISI)和傅立叶变换红外光谱分析仪 FT-IR(Avatar-360, Nicolet)分别分析试样表面元素组成和低表面能聚合物与表面的键合情

表 1 LY12CZ 铝合金名义成分(w, 质量分数)

Table 1 Nominal chemical components of aluminum alloy LY12CZ (w, mass fraction)

Element	Cu	Mg	Fe	Mn	Si	Zn	Ti	Cr	others	Al
w(%)	3.8-4.9	1.2-1.8	0.50	0.30-0.90	0.50	0.25	0.15	0.10	0.15	balance

况. 在 FE-SEM 及 EDS 测试前试样表面喷金 30 s 以确保具有良好的导电性. 采用原子力显微镜 AFM (MultiMode Nanoscope IIIa, Veeco Instruments Ins.) 分析试样微区的表面形貌; 测试采用轻敲模式 (Tapping Mode), 测试区域为 $5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$, 扫描速率为 $10\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

表面与水滴的静态接触角及动态接触角测试采用 Dataphysics OCA20 接触角测试仪, 测试均在室温下进行; 滴液管缓慢地将 $2\ \mu\text{L}$ 去离子水滴放在试样表面, 得到静态接触角 θ_s ; 动态接触角测试首先在试样表面滴加 $1\ \mu\text{L}$ 水滴后, 以 $1\ \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ 的滴加速度滴加至 $5\ \mu\text{L}$, 接触角增加至基本恒定且液滴即将滚动时测试得到的接触角为前进接触角 θ_{adv} ; 相应的, 将水滴吸入滴液管至液滴恰好离开试样表面或接触角恒定时测得的接触角为后退接触角 θ_{rec} . 接触角测试均选取试样表面 5 个以上不同点的测量结果的平均值作为接触角值.

动电位极化曲线测试采用三电极体系, 只经前处理的铝合金、阳极氧化后的铝合金和自组装超疏水膜层后的铝合金分别作为研究电极, 铂丝电极为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 采用 3.5% (w) 的 NaCl 水溶液作为介质. 测试采用电化学工作站 (PARSTAT2273, Ametek, American), 测试软件为 PowerSuite 测试系统, 试样测试面积为 $7\ \text{cm}^2$, 扫描速率为 $3\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 阳极氧化电流密度对表面湿润性的影响

通过控制铝合金阳极氧化电流密度在 $1.00\text{--}8.00\ \text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 区间内制备了一系列不同粗糙结构的表面, 经自组装十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷 (G502) 后, 得到了电流密度与 $2\ \mu\text{L}$ 去离子水滴在表面的静态接触角及接触角滞后的关系曲线, 如图 1 所示. 在讨论电流密度的影响时, 自组装 G502 溶液浓度固定为 $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 每 100 mL 溶液中水的含量为 3.7 mol, 自组装时间固定为 4 h. 未经阳极氧化的铝合金表面自组装 G502 后得到几乎理想的光滑表面, 与水滴的静态接触角 $\theta_s=110.2^\circ\pm 1.0^\circ$, 接触角滞后 $\text{CAH}>19^\circ$. 当阳极氧化电流密度小于 $2.00\ \text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 时, 静态接触角随电流密度的增加迅速增大, 接触角滞后迅速降低. 当电流密度在 2.00 至 $3.00\ \text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 范围内时, 静态接触角均大于 150° , 表面呈超疏水状态, 且接触角滞后很小. 电流密度在 3.00

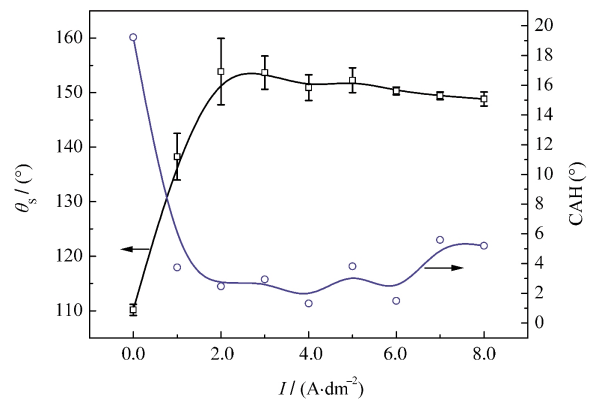


图 1 水滴在试样表面的静态接触角(θ_s)及接触角滞后 (CAH)与阳极氧化电流密度(I)的关系曲线

Fig.1 Dependence of static contact angle (θ_s) and contact angle hysteresis (CAH) of the water droplets on the surfaces on the current density (I) of anodic oxidation

至 $8.00\ \text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 范围内时, 静态接触角均在 150° 附近, 而接触角滞后略有上升. 通过图 1 中接触角变化趋势的示意曲线分析得到, 试样表面由疏水性向超疏水性的转变在 $2.00\ \text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 附近很窄的电流密度区间内发生. 为了得到最优的电流密度参数, 在 1.00 至 $3.00\ \text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 区间内依次在多个电流密度下制备了疏水表面, 并测试了与水滴的静态接触角, 电流密度及测试的接触角值的结果见表 2. 由表 2 可以得到当电流密度为 $2.25\ \text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 时, 静态接触角达到最大, $\theta_s=157.5^\circ\pm 2.0^\circ$, 并且经动态接触角测试, 接触角滞后小于 3° .

图 2 为在电流密度 $2.25\ \text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 下制备的超疏水表面与水滴的接触照片及接触角测试照片. 从图 2(a, b) 中可以清楚看出, 水滴在其表面的静态接触角很大, 且试样稍有倾斜或外加微小的扰动, 水滴会

表 2 不同电流密度制备的疏水表面与水滴的静态接触角及标准误差

Table 2 Static contact angles and standard deviations (SD) of hydrophobic surfaces fabricated with different current densities

$I / (\text{A}\cdot\text{dm}^{-2})$	$\theta_s / (^\circ)$	SD ($^\circ$)
1.00	138.3	4.3
1.25	131.4	4.9
1.50	146.0	1.1
1.75	144.9	1.4
2.00	153.9	6.1
2.25	157.5	2.0
2.50	151.9	0.7
2.75	154.1	2.1
3.00	153.7	3.0

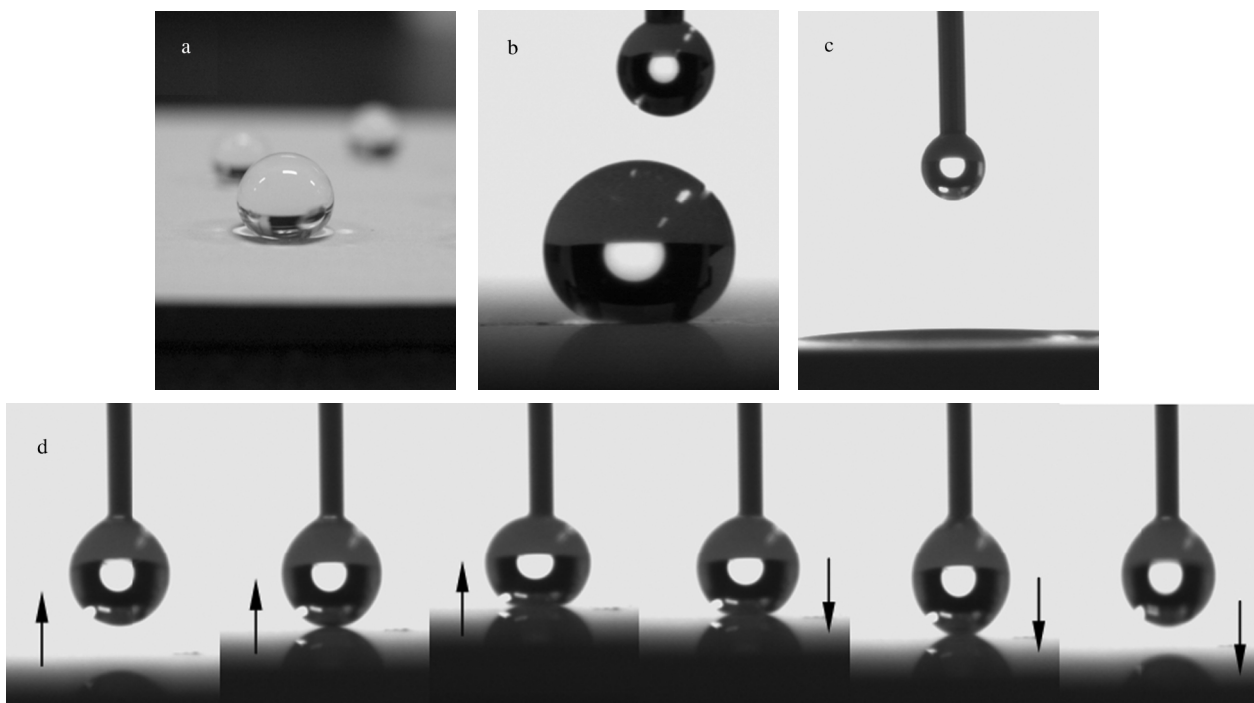


图 2 水滴在试样表面的状态照片及轮廓图

Fig.2 Photographs and profiles of the water droplets on the surfaces

(a) digital photo of the water drops on super-hydrophobic surface; (b) profile of water droplet on super-hydrophobic surface; (c) profile of water droplet on the surface of anodized aluminum alloy without G502 self-assembly; (d) behavior of water droplet on the super-hydrophobic surface (the directions of the arrowheads were the movements of the surfaces)

迅速滚落. 图 2d 显示出滴管上的水滴不会由于超疏水表面的粘滞作用而脱落, 说明超疏水表面的接触角滞后非常小, 具有优异的自清洁性能.

铝合金在不同阳极氧化电流密度下的表面形貌见图 3. 由一定电流密度下制备的阳极氧化表面自

组装 G502 前(图 3(a, b))与自组装 G502 后(图 3(e, f))对比可知, 自组装膜层对阳极氧化表面微米尺度的形貌没有影响. 不同电流密度下制备的阳极氧化膜层的表面形貌(如图 3(c, e, g)所示)表明, 阳极氧化电流密度的变化直接决定了表面的微观形貌, 所以

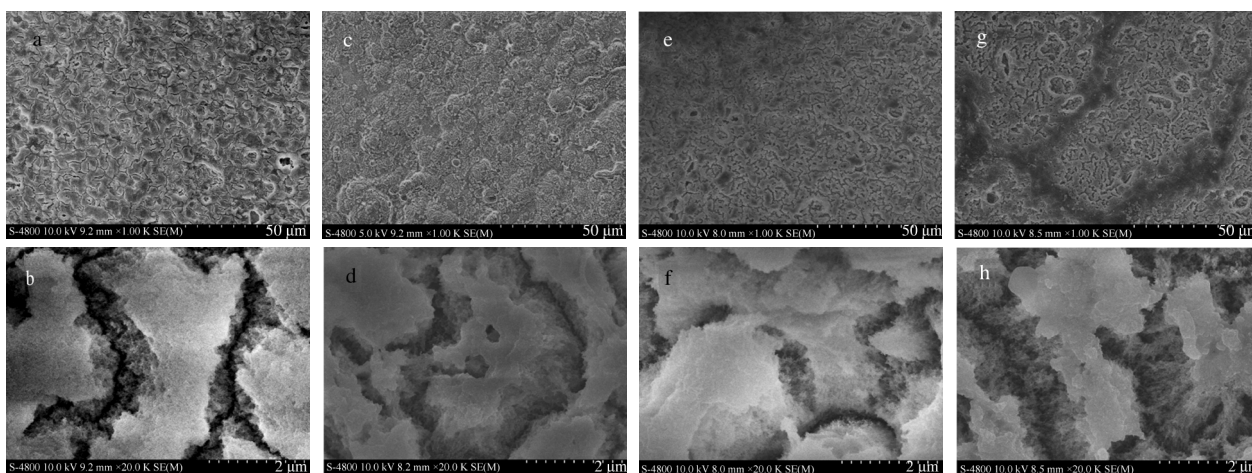


图 3 阳极氧化铝合金表面的 FE-SEM 照片

Fig.3 FE-SEM images of the surface of anodized aluminum alloy

(a, b) FE-SEM images with different amplified parameters of anodized film (current density: $2.25 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$) without G502 (dodecafluoroheptyl-propyl-trimethoxysilane) self-assembly; (c-h) FE-SEM images with different amplified parameters of anodized films at different anodic current densities of $1.00 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ (c, d), $2.25 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ (e, f), and $8.00 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ (g, h) after G502 self-assembly

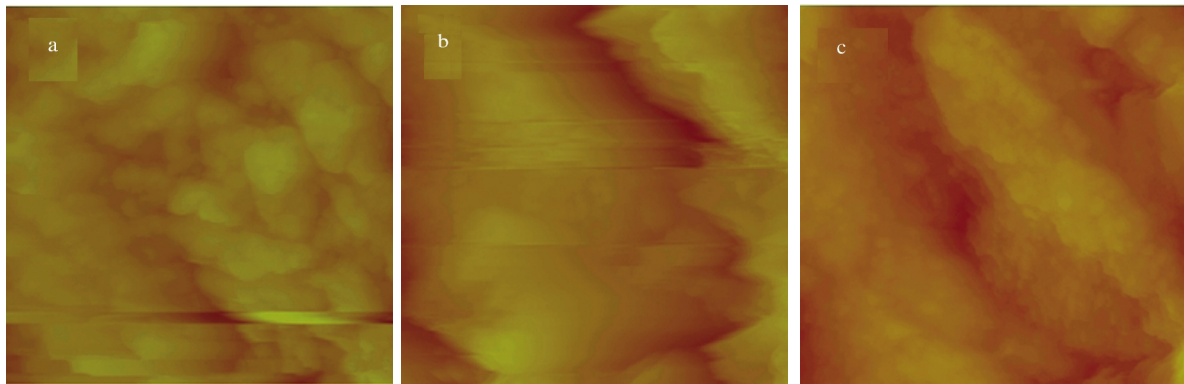


图4 不同阳极氧化电流密度下经自组装 G502 后铝合金表面形貌的 AFM 照片

Fig.4 AFM images of the surfaces at different anodic current densities after G502 self-assembly

$I/(A \cdot dm^{-2})$: (a) 1.00, (b) 2.25, (c) 8.00; scanning area: $5 \mu m \times 5 \mu m$

在讨论阳极氧化对表面形貌的影响时, 自组装膜层的影响可以忽略. 由图 3(c, d, e, f)可知, 在 1.00 、 $2.25 A \cdot dm^{-2}$ 电流密度下, 铝合金表面形成了致密粗糙的氧化层, 且 $2.25 A \cdot dm^{-2}$ 电流密度下生成的氧化层比 $1.00 A \cdot dm^{-2}$ 下沟壑更深且宽, 粗糙度更大. 由图 3(e, f, g, h)可看出, 电流密度为 $8.00 A \cdot dm^{-2}$ 时制备的表面出现了 $10 \mu m$ 数量级的较宽沟壑, 且在高倍下的表面形貌对比(图 3(f, h))也显示出电流密度为 $8.00 A \cdot dm^{-2}$ 时比 $2.25 A \cdot dm^{-2}$ 时制备的表面沟壑密度更大, 具有更大的粗糙度. 采用 AFM 对不同阳极氧化电流密度下制备的氧化膜表面形貌及粗糙度进行分析, 结果如图 4 所示, 从图中可以看出随着电流密度增大, 表面起伏增大, 与 FE-SEM 照片的结果一致. 随着阳极氧化电流密度的增大, 表面形貌发生改变, 表面粗糙度增大. 表面形貌的变化直接影响了表面湿润性.

接触角测试及表面形貌的结果表明, 随着电流密度的增大, 表面粗糙结构发生了变化. 当阳极氧化电流密度小于 $2.00 A \cdot dm^{-2}$ 时, 接触角随着电流密度的增加——即粗糙度的增加——而增大, 水滴在其表面呈 Wenzel 态^[26,27],

$$\cos\theta_r = r \cos\theta_0 \quad (1)$$

其中 θ_0 为液滴与光滑表面的杨氏接触角, θ_r 为液滴与真实粗糙表面的表观接触角, r 为试样真实表面积与表观面积的比值, 且 $r > 1$. 水滴在表面显示出大的接触角滞后, 是由于表面的微观沟壑深度较浅, 水滴由于自身重力进入到沟壑内, 完全湿润了固体表面并形成了连续的固液接触线, 在表面的钳制作用下, 三相接触线在较小的能量下不能移动^[28]. 当阳极氧化电流密度在 $2.00 A \cdot dm^{-2}$ 附近时, 表面沟壑较

深. 由于水滴与试样表面接触时存在毛细作用, 表面微观沟壑中存留有空气, 所以其接触面为三相接触界面, 即水滴在试样表面呈 Cassie-Baxter 态^[29-31],

$$\cos\theta_r = f_{SL} \cos\theta_0 - 1 + f_{SL} \quad (2)$$

其中, θ_r 为液滴与真实粗糙表面的表观接触角, f_{SL} 为液滴固相接触面积占总投影面积的比例, $f_{SL} \leq 1$. 根据 Cassie-Baxter 方程, 随着 f_{SL} 的减小, 表观接触角迅速增大, 同时接触角滞后迅速减小, 表面呈超疏水状态. 当电流密度更大时, 基体局部出现了较快的溶解, 出现了更大更宽的孔隙, 液滴因自身重力容易渗入孔隙中, 从而减小了静态接触角, 增大了接触角滞后.

2.2 自组装低表面能材料对表面湿润性的影响

未经自组装 G502 的阳极氧化铝合金表面为亲水表面, 与水滴的接触角几乎为 0° (图 2c), 而阳极氧化铝合金表面经自组装 G502 膜层后可达到超疏水性能. 因此, 在粗糙表面自组装低表面能的硅氧烷是获得超疏水性能的关键之一. 本节中首先对阳极氧化铝合金表面的自组装 G502 膜层进行了表征, 随后讨论了自组装溶液的含水量和自组装时间对湿润性能的影响. 为了保证自组装前表面粗糙结构的一致性, 阳极氧化电流密度均控制为 $2.25 A \cdot dm^{-2}$, 阳极氧化的其他参数不变.

2.2.1 自组装膜层的结构及组成的表征

阳极氧化铝合金表面自组装膜层采用 FT-IR 谱及 EDS 表征. 由 FT-IR 谱(图 5)可知, 阳极氧化铝合金经自组装十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷(G502)得到的超疏水表面在 $1249 cm^{-1}$ 的吸收峰为 $-CF_2$ 和 $-CF_3$ 基团中 C—F 键的伸缩振动峰, 在 $2854 cm^{-1}$ 的吸收峰为 C—H 键的伸缩振动吸收峰^[32], 说明自组

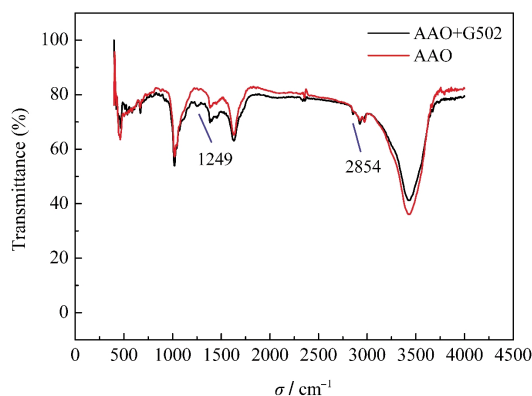


图5 铝合金表面阳极氧化膜经 G502 自组装前后的 FT-IR 谱

Fig.5 FT-IR spectra of anodic oxide films of aluminum alloy before and after G502 self-assembly

装 G502 在氧化铝膜表面含有大量 $-\text{CF}_3$ 和 $-\text{CF}_2$ 以及 $-\text{CH}_2$ 等疏水基团, 这些向外伸展的疏水基团是构成低自由能表面的关键. G502 发生水解和缩聚反应, 生成聚硅氧烷, 即形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键, 但由于其吸收峰的位置(约为 1100 cm^{-1})与氧化铝的红外光谱位置相近, 且测试样品中自组装膜含量小, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的伸缩振动峰并不明显^[24,33]. 超疏水表面的 EDS 分析(图 6)说明表面存在 C、O、F、Al 和 Si 等元素, 进一步证实了在阳极氧化铝合金表面经 G502 处理后存在聚硅氧烷分子层.

铝合金表面的聚硅氧烷膜层不仅降低了表面自由能, 而且由于硅氧烷在氧化铝合金表面的生长方式不同从而形成了具有纳米等级的粗糙结构. 铝合金在 $2.25\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 电流密度下阳极氧化后自组装 G502 前后的表面形貌如图 7 所示. 无论是否存在自组装膜层, 其表面微米级尺度上均存在形貌相近的沟壑, 构成了微米等级的粗糙结构. 图 7(a, b)中局部放大照片的对比显示, 自组装 G502 后的表面在微

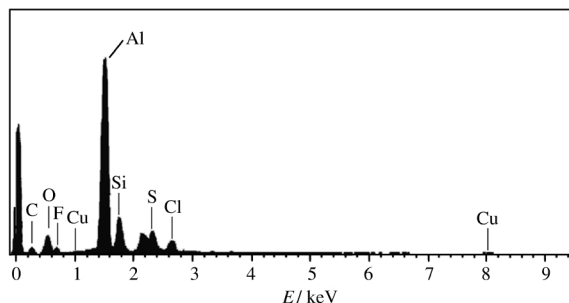


图6 阳极氧化铝合金表面自组装 G502 后的能谱
Fig.6 EDS spectrum of the surface of anodized aluminum alloy after G502 self-assembly

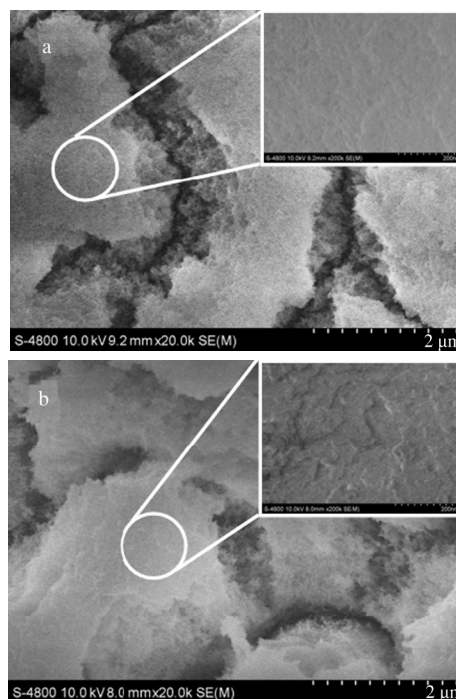


图7 阳极氧化铝合金表面自组装 G502 前(a)后(b)的 FE-SEM 照片

Fig.7 FE-SEM images of the surface of anodized aluminum alloy before (a) and after (b) G502 self-assembly

米等级的“平台”上存在纳米等级的粗糙结构; 未经自组装 G502 的表面“平台”相对光滑, 不存在纳米等级的粗糙结构. AFM 对微区的表面形貌分析(图4)表明, 表面自组装膜层构成了纳米级结构.

阳极氧化铝合金微米级粗糙表面的自组装膜层形成的纳米级结构主要是由于 G502 在氧化物表面存在多种反应机制. 含有大量 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2$ 、 $-\text{CH}_2$ 等疏水基团的 G502 经水解后, 生成具有三个 $-\text{OH}$ 活性基团的硅醇($-\text{Si}-\text{OH}$), 与阳极氧化铝合金表面富集的 $-\text{OH}$ 基团($-\text{Al}-\text{OH}$)反应脱去 H_2O 分子, 通过共价键与基体键合($-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-$), 含氟的长碳链则向外伸展. G502 在溶液中水解后, 在富含活性基团的氧化铝合金表面可能发生多种类型的反应, 如存在残留 $-\text{Si}-\text{OH}$ 的小分子聚合物与基体表面的键合, $-\text{Si}-\text{OH}$ 间的横向缩合或纵向缩合形成接枝聚硅氧烷^[34], 见图 8, 这些互相竞争的反应导致了分子膜的无序性, 从而构成了独特的纳米级结构^[33,35]. 这些纳米级结构与阳极氧化构成的微米级粗糙结构共同构成了微米-纳米分等级的粗糙结构, 从而使超疏水性能更稳定^[23,36], 即当液滴由 Cassie-Baxter 态转变为 Wenzel 态时需要越过更高的能垒.

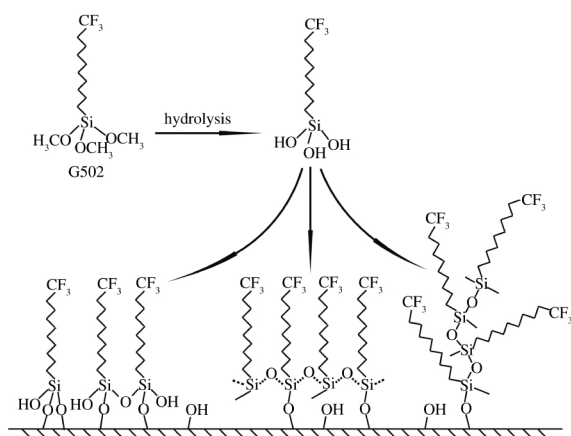


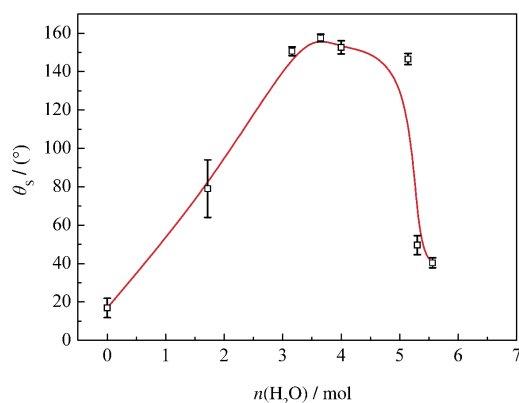
图8 G502与试样表面键合示意图

Fig.8 Scheme graph of the surface bonding between G502 and the sample

G502 在富含—OH 的活性表面自组装反应的机制对溶液中水的含量、反应时间、温度、表面活性基团数量等因素很敏感, 所以控制反应条件对超疏水表面的制备非常重要^[37]. 本文选取了硅氧烷溶液的含水量及自组装时间作为控制条件, 详细讨论了自组装硅氧烷对表面疏水性能的影响.

2.2.2 自组装溶液的含水量对表面疏水性能的影响

经阳极氧化后的试样浸入含水量不同的 G502 溶液自组装 4 h 得到的表面与水滴的静态接触角关系曲线见图 9. 当 G502 的甲醇溶液中不含水时, 只有很少量的硅氧烷在甲醇溶液中水解并键合到试样表面, 使得低表面能的硅氧烷在试样表面的覆盖率很低, $\theta_s=16.9^\circ\pm 5.1^\circ$, 表面呈亲水性. 当每 100 mL 溶液中水的含量小于约 3.7 mol 时, 静态接触角随着

图9 水滴在试样表面的静态接触角与 G502 溶液(100 mL 0.01 mol·L⁻¹)中的含水量关系曲线Fig.9 Relationship curve of static contact angles of water droplets on the surfaces and the quantities of water in 100 mL 0.01 mol·L⁻¹ G502 solution

溶液中水的含量增加而增大; 这是由于随着水含量的增加, 硅氧烷在溶液中的水解愈加充分, 增大了硅氧烷在试样表面的覆盖率, 从而增大了疏水性. 当每 100 mL 溶液中水的含量约为 3.7 mol 时, 试样表面呈超疏水性, 静态接触角最大达 $157.5^\circ\pm 2.0^\circ$. 当每 100 mL 溶液中水的含量约大于 5.3 mol 时, 静态接触角迅速减小, 使表面呈弱亲水性, 这可能是由于两方面原因: (1) 硅氧烷在水中的溶解度很小, 在溶液中无法通过扩散与试样表面键合, 导致硅氧烷在试样表面覆盖率很低, 影响了表面疏水性; (2) 由于大量水的存在, 硅氧烷水解迅速且容易发生自缩合, 从而消耗了大量的—OH 活性基团, 导致其缺乏活性基团而无法键合到试样表面, 降低了疏水性能. 从图 9 中分析得到, 每 100 mL 硅氧烷溶液中水的含量在 3–5 mol 的区间内, 硅氧烷既可以在老化过程中充分水解, 又不影响硅氧烷在自组装过程中的扩散和与表面的键合, 得到的膜层疏水性能最佳.

2.2.3 自组装时间对表面疏水性能的影响

经阳极氧化后的试样浸入到 G502 溶液中, 每 100 mL 自组装溶液的含水量为 3.7 mol, 自组装时间分别设置为 10 min 及 0.5、1、1.5、2、4、6、8、120 h. 水滴在表面的静态接触角与自组装时间关系曲线, 如图 10 所示. 自组装 10 min 的试样, 接触角几乎为 0°. 当自组装时间较短时(<1.5 h), 接触角随着自组装时间的增加而缓慢增大. 认为水解后的硅氧烷只在试样表面很小的面积上发生键合, 而没有完全覆盖试样表面. 根据硅氧烷在—OH 活性表面的生长动力学, 其首先在表面形成较小的岛状聚硅氧烷, 覆盖

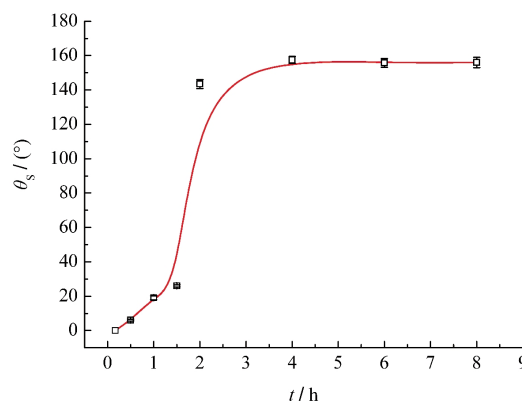


图10 水滴在试样表面的静态接触角与自组装时间的关系曲线

Fig.10 Relationship curve of static contact angles of water droplets on the surfaces and immersion time

率很小,随着时间的延长,岛状聚硅氧烷的生长增大了覆盖率,表现为疏水性的提高^[38,39].在自组装1.5–2 h的区间内,接触角急剧增大,表面由亲水性转变为疏水性,这是由于在这一区间内出现了完全覆盖的临界值,越过这一临界值,接触角即迅速增大.当自组装时间为4 h, $\theta_s = 157.5^\circ \pm 2.0^\circ$,表面呈超疏水性.当自组装时间大于4 h所制备的表面与水的静态接触角缓慢下降.另外,当自组装时间延长至120 h时, $\theta_s = 103.6^\circ \pm 5.5^\circ$,与水滴在平滑聚硅氧烷表面的接触角($110.2^\circ \pm 1.0^\circ$)相近,可能是由于硅氧烷在表面长时间均匀生长,填补了表面微米级的起伏,使表面趋于平滑,失去了构成三相界面的孔隙,导致表面呈弱疏水性.由以上分析可以看出,经阳极氧化后的试样浸入到硅氧烷溶液中自组装4 h得到的表面疏水性能最佳.

2.3 耐蚀性能测试

利用动电位极化的方法对比了经工艺优化后制备的超疏水膜层、阳极氧化后的铝合金试样和经前处理后的铝合金试样的耐电化学腐蚀性能.其中,制备阳极氧化铝合金试样所采用的阳极氧化电流密度为 $2.25 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$,制备超疏水膜层试样所采用的工艺参数为阳极氧化电流密度 $2.25 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$,每100 mL自组装溶液含水量为3–5 mol,自组装时间为4 h.图11为超疏水膜层、阳极氧化铝合金以及经前处理后的铝合金的动电位极化曲线.由图11以及试样的自腐蚀电位(E_{corr})和通过Tafel直线外推法计算得到的腐蚀电流密度(i_{corr}) (见表3)可以得到,超疏水膜层 E_{corr} 为 -0.53 V ,而只经前处理后的铝合金 E_{corr}

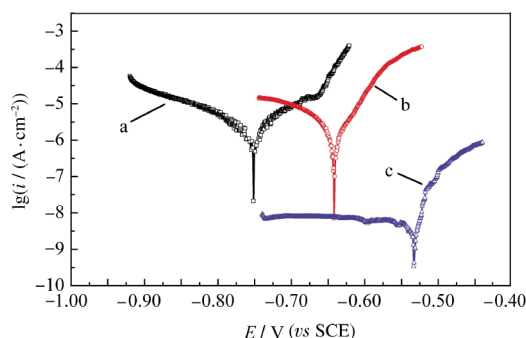


图11 经前处理后的铝合金(a)、阳极氧化后的铝合金(b)和铝合金表面超疏水膜层(c)在3.5%(w) NaCl水溶液中的动电位极化曲线

Fig.11 Potentiodynamic polarization curves of pre-treated aluminum alloy (a), anodized aluminum alloy (b) and super-hydrophobic film on aluminum alloy (c) in 3.5%(w) NaCl aqueous solutions

表3 经前处理后的铝合金、阳极氧化后的铝合金和铝合金表面超疏水膜层在3.5%(w) NaCl水溶液中的自腐蚀电位及腐蚀电流密度

Table 3 Corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current density (i_{corr}) of pre-treated aluminum alloy, anodized aluminum alloy and super-hydrophobic film on aluminum alloy in 3.5% (w) NaCl aqueous solutions

Sample	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$ (vs SCE)	$i_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
pre-treated aluminum alloy	-0.75	2.1×10^{-6}
anodized aluminum alloy	-0.64	1.0×10^{-6}
super-hydrophobic film	-0.53	5.6×10^{-9}

为 -0.75 V ,超疏水膜层 E_{corr} 正移大于 0.2 V ;同时,表面为超疏水膜层的铝合金与只经前处理后的铝合金相比, i_{corr} 下降了约2–3个数量级. E_{corr} 和 i_{corr} 的结果表明,超疏水膜层的极化曲线的阳极分支和阴极分支都向电位正的方向移动,且腐蚀电流也保持在一个很低的数值($5.6 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$),有效地提高了铝合金基体的耐蚀性.只经阳极氧化处理而表面未自组装硅氧烷的铝合金 E_{corr} 为 -0.64 V ,与只经前处理后的铝合金(-0.75 V)和超疏水膜层(-0.53 V)相比,说明铝合金表面原位生长的阳极氧化膜不仅为构造超疏水性能提供了粗糙结构,而且在一定程度上提高了铝合金的耐蚀性.这是由于在NaCl水溶液中阳极氧化膜层虽然起到了一定阻挡层的作用,但Cl⁻易渗入多孔的氧化铝膜中,限制了氧化膜层的耐蚀作用^[40],而在原位生长的阳极氧化膜上自组装的超疏水膜层有效地防止了溶液中Cl⁻的渗入,极大地提高了铝合金的耐蚀性.另外,由图10中三种试样极化曲线的阴极极化区的形状及电流密度可以看出,只经前处理和经阳极氧化的铝合金试样几乎一致,而超疏水膜层阴极极化区电流密度非常小,说明在阴极极化区超疏水膜层很好地保护了铝合金基体.

3 结论

(1) 讨论了阳极氧化电流密度和自组装溶液中水的含量及自组装时间对表面疏水性的影响,并得到了制备超疏水表面的最佳工艺参数,即阳极氧化电流密度为 $2.25 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$,每100 mL自组装溶液含水量为3–5 mol,自组装时间为4 h.

(2) 通过阳极氧化在铝合金表面原位构造微米尺度的粗糙结构,协同表面自组装低表面能的聚硅氧烷膜层制备了静态接触角 $\theta_s = 157.5^\circ \pm 2.0^\circ$,且接触角滞后小于 3° 的超疏水自清洁表面.

(3) FE-SEM及AFM测试结果表明,由自组装

聚硅氧烷膜层的无序性形成的纳米结构与阳极氧化构造的微米结构构成了双重尺度的粗糙结构, 这种结构是构成稳定的超疏水性能的重要原因。

(4) 动电位极化曲线的结果表明, 通过原位自组装法制备的超疏水膜层极大地提高了铝合金的耐蚀性能。铝合金表面原位生长的阳极氧化膜不仅为获得超疏水性能提供了合适的粗糙结构, 而且提高了基体的耐蚀性。

References

- 1 Ma, M. L.; Hill, R. M. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2006**, **11**: 193
- 2 Sun, T. L.; Feng, L.; Gao, X. F.; Jiang, L. *Accounts Chem. Res.*, **2005**, **38**: 644
- 3 Li, X. M.; Reinhoudt, D.; Crego-Calama, M. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, **36**: 1350
- 4 Wang, S. T.; Jiang, L. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**: 3423
- 5 Barthlott, W.; Neinhuis, C.; Cutler, D.; Ditsch, F.; Meusel, I.; Theisen, I.; Wilhelm, H. *Bot. J. Linn. Soc.*, **1998**, **126**: 237
- 6 Fang, Y.; Sun, G.; Cong, Q.; Chen, G. H.; Ren, L. Q. *J. Bion. Eng.*, **2008**, **5**: 127
- 7 Gao, X. F.; Jiang, L. *Nature*, **2004**, **432**: 36
- 8 Neinhuis, C.; Barthlott, W. *Ann. Bot.*, **1997**, **79**: 667
- 9 Feng, L.; Li, S.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, L.; Zhai, J.; Song, Y.; Liu, B.; Jiang, L.; Zhu, D. *Adv. Mater.*, **2002**, **14**: 1857
- 10 Zhang, J. L.; Li, J. A.; Han, Y. C. *Macromol. Rapid. Commun.*, **2004**, **25**: 1105
- 11 Manoudis, P. N.; Karapanagiotis, L.; Tsakalof, A.; Zuburtikudis, L.; Panayiotou, C. *Langmuir*, **2008**, **24**: 11225
- 12 Hedge, N. D.; Rao, A. V. *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, **253**: 1566
- 13 Cao, L.; Price, T. P.; Weiss, M.; Gao, D. *Langmuir*, **2008**, **24**: 1640
- 14 Teshima, K.; Sugimura, H.; Inoue, Y.; Takai, O.; Takano, A. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, **244**: 619
- 15 Jung, Y. C.; Bhushan, B. *Langmuir*, **2008**, **24**: 6262
- 16 Tadanaga, K.; Katata, N.; Minami, T. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, **80**: 3213
- 17 Tuteja, A.; Choi, W.; Ma, M. L.; Mabry, J. M.; Mazzella, S. A.; Rutledge, G. C.; McKinley, G. H.; Cohen, R. E. *Science*, **2007**, **318**: 1618
- 18 Shibuichi, S.; Yamamoto, T.; Onda, T.; Tsujii, K. *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, **208**: 287
- 19 Lee, Y.; Park, S. H.; Kim, K. B.; Lee, J. K. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**: 2330
- 20 Qu, M. N.; Zhao, G. Y.; Cao, X. P.; Zhang, J. Y. *Langmuir*, **2008**, **24**: 4185
- 21 Zhang, X.; Shi, F.; Niu, J.; Jiang, Y. G.; Wang, Z. Q. *J. Mater. Chem.*, **2008**, **18**: 621
- 22 Hintze, P. E.; Calle, L. M. *Electrochim. Acta*, **2006**, **51**: 1761
- 23 Song, X. Y.; Zhai, J.; Wang, Y. L.; Jiang, L. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 4048
- 24 Xu, W. G.; Liu, H. Q.; Lu, S. X.; Xi, J. M.; Wang, Y. B. *Langmuir*, **2008**, **24**: 10895
- 25 Hansal, W. E. G.; Hansal, S.; Polzler, M.; Kornherr, A.; Zifferer, G.; Nauer, G. E. *Surf. Coat. Tech.*, **2006**, **200**: 3056
- 26 Wenzel, R. N. *Ind. Eng. Chem.*, **1936**, **28**: 988.
- 27 Wenzel, R. N. *J. Phys. Colloid. Chem.*, **1949**, **53**: 1466
- 28 He, B.; Lee, J. H.; Patankar, N. A. *Colloids Surface A*, **2004**, **248**: 101
- 29 Bhushan, B.; Nosonovsky, M.; Jung, Y. C. *J. R. Soc. Interface*, **2007**, **4**: 643
- 30 Patankar, N. A. *Langmuir*, **2004**, **20**: 7097
- 31 Cassie, A. B. D.; Baxter, S. *Trans. Faraday Soc.*, **1944**, **40**: 546
- 32 Xu, Y.; Tang, S. Y.; Chen, L. J. *Chin. J. Anal. Chem.*, **2002**, **30**: 464 [徐溢, 唐守渊, 陈立军. 分析化学, **2002**, **30**: 464]
- 33 Li, S. H.; Zhang, S. B.; Wang, X. H. *Langmuir*, **2008**, **24**: 5585
- 34 Fadeev, A. Y.; McCarthy, T. J. *Langmuir*, **2000**, **16**: 7268
- 35 Zhu, L. B.; Xiu, Y. H.; Xu, J.; Tamirisa, P. A.; Hess, D. W.; Wong, C. P. *Langmuir*, **2005**, **21**: 11208
- 36 Gao, L.; McCarthy, T. J. *Langmuir*, **2006**, **22**: 2966
- 37 Ulman, A. *Chem. Rev.*, **1996**, **96**: 1533
- 38 Carraro, C.; Yauw, O. W.; Sung, M. M.; Maboudian, R. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**: 4441
- 39 Schwartz, D. K.; Steinberg, S.; Israelachvili, J.; Zasadzinski, J. A. *N. Phys. Rev. Lett.*, **1992**, **69**: 3354
- 40 He, T.; Wang, Y. C.; Zhang, Y. J.; Lv, Q.; Xu, T. G.; Liu, T. *Corrosion Sci.*, **2009**, **51**: 1757