

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.04.003

# 纳米氢氧化铜-油酸复合结构对铜的防腐蚀研究

高磊<sup>1,2</sup>, 孙志刚<sup>1</sup>, 刘少通<sup>2</sup>, 刘井坤<sup>2</sup>, 黄国胜<sup>2</sup>, 程旭东<sup>1</sup>,  
曹棋<sup>1,2</sup>, 欧阳义波<sup>2</sup>

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北武汉 430070; 2. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东青岛 266237)

**摘要:** 本文采用电化学沉积和氧化法制备了针状氢氧化铜纳米结构, 经过高温反应形成了纳米氢氧化铜-油酸复合涂层。采用扫描电镜(SEM)、接触角测试仪(WCA)等检测手段对涂层不同阶段的形貌结构、润湿性进行了分析。采用电化学阻抗谱和极化曲线等方法研究了氢氧化铜和油酸在不同温度下制备涂层的耐腐蚀性能以及机械性能。结果表明, 在80℃温度下制备的涂层, 低频阻抗( $Z_{0.01\text{ Hz}}$ )比裸铜提高了4个数量级, 并且自腐蚀电流密度下降5个数量级。此外, 对涂层进行35次机械破坏试验后, 腐蚀电流密度仍然为裸铜的1/5。因此, 涂层能对铜起到较好的防腐蚀效果。

**关键词:** 氢氧化铜; 油酸; 腐蚀; 机械破坏

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

## Corrosion Protection of Copper by Nano Copper Hydroxide-Oleic Acid Composite Coating

GAO Lei<sup>1,2</sup>, SUN Zhigang<sup>1</sup>, LIU Shaotong<sup>2</sup>, LIU Jingkun<sup>2</sup>, HUANG Guosheng<sup>2</sup>,  
CHENG Xudong<sup>1</sup>, CAO Qi<sup>1,2</sup>, OUYANG Yibo<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Materials Research Institute, Qingdao 266237, China)

**Abstract:** In this paper, the needle nanostructured copper hydroxide was prepared by electrochemical deposition and oxidation, and the nano-copper hydroxide-oleic acid composite coating was formed after high temperature reaction. The morphology and wettability of the composite coating were studied by scanning electron microscope (SEM) and water contact angle (WCA) tester, respectively. The corrosion resistance and mechanical properties of the composite coatings prepared at different temperatures were investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization curve. The results showed that the low frequency impedance ( $Z_{0.01\text{ Hz}}$ ) of the coating prepared at 80℃ was four orders of magnitude higher than that of bare copper and five orders of magnitude at corrosion current density. In addition, the corrosion current density of coated Cu was still 1/5 of bare Cu after 35 mechanical failure tests. There-

收稿日期: 2019-08-24

修回日期: 2019-10-25

作者简介: 高磊, 男, 硕士, 研究方向为海洋腐蚀与防护, E-mail: 484737873@qq.com

收稿日期: 欧阳义波, 男, 研究员, 研究方向为海洋腐蚀与防护, E-mail: ouyangyb0537@163.com

fore, the coating has a good corrosion prevention effect on Cu.

**Keywords:** Cu(OH)<sub>2</sub>; oleic acid; corrosion; mechanical damage

金属铜及其合金因具有优良导电性、导热性、耐生物污损能力及较高的化学惰性物理化学性质,广泛应用于海洋环境中的工业设备,如船舶行业<sup>[1-3]</sup>、海水管路系统等<sup>[4-5]</sup>。另外,综合考虑经济效益以及安全因素,铜合金螺旋桨、阀门等也被用于海水环境<sup>[6-8]</sup>。此外,在海洋大气环境中,诸多涉海机械设备所用的电路板材料均为铜材质,在实际应用过程中电路板长期暴露于海洋大气环境中<sup>[9]</sup>。虽然铜及其合金在大气腐蚀的应用比较普遍,性质相对稳定,但在恶劣的海洋大气环境中,铜及合金依然很容易遭受腐蚀,从而严重影响装备的正常服役<sup>[10-11]</sup>。

针对铜及铜合金的腐蚀问题,采取相应的防腐蚀手段具有重要的科学和实际意义。当前防腐蚀采取牺牲阳极、涂层法等保护措施<sup>[12-13]</sup>。涂层法较牺牲阳极有成本低廉、应用方便等优点,在海水和海洋大气环境均有广泛的应用。根据涂层材料的不同,可分为有机涂层和无机涂层。有机涂层因其具有良好的耐蚀性、耐腐蚀介质渗透性、高黏附性及低固化收缩率等优点而广泛用于防腐蚀领域。然而,有机涂层具有不耐高温、抗老化效果差等缺点,所以在实际工程领域应用中也具有局限性<sup>[14]</sup>。无机防腐涂层和有机涂层相比,具有优良的耐高温性能<sup>[15]</sup>。在铜金属表面构建无机涂层可以采用电沉积法、氧化法、电解法、水热法、化学刻蚀等技术<sup>[16-18]</sup>。无机防腐涂层突出的缺点是耐久性。长期暴露于恶劣环境,腐蚀介质容易通过表面缺陷深入金属基体,从而引发腐蚀的发生。

本研究提出了一种制备无机-有机复合涂层的新方法,用于对服役于海水环境中金属铜的腐蚀抑制。在本研究中,首先利用电化学沉积法在金属铜表面沉积单质铜枝晶结构,其次,沉积的纳米树枝铜在过硫酸铵与氢氧化钠混合溶液中进行氧化来制备针状氢氧化铜纳米结构,之后,在氧化产物上滴加一定量的油酸并在高温下加热反应得到相应复合涂层。根据在天然海水中的耐蚀效果,探索了最佳的涂层制备温度,并研究了在该温度下所制备的复合涂层的机械性能。

## 1 实验

### 1.1 试样与试剂

铜(纯度99.9%)采用线切割技术加工成规格为10 mm × 10 mm × 4 mm的铜块。实验所用其它试剂包括:二水合氯化铜、无水硫酸钠、氢氧化钠、过硫酸铵、油酸、乙醇等,所用试剂均为分析纯。实验所用环氧树脂包括A组分和B组分,均为GOET-1080RL透明韧性环氧树脂灌封胶纯度。

### 1.2 涂层制备

首先,铜块用铜导线焊接引出导线,并保证铜块与导线良好接触。其次,将试样垂直放置于PVC管中露出10 mm × 10 mm的工作面积,然后用环氧树脂密封(A和B配比为5:2),确保工作面没有被环氧树脂污染。密封完成后将其放置于60℃烘箱恒温6 h,树脂完全固化后取出自然冷却至室温。固化后的试样工作表面用240目、400目、800目的碳化硅砂纸进行逐级打磨,打磨后的试样表面依次用超纯水、乙醇清洗表面,放置40℃烘箱烘干备用。

采用Gill AC电化学测试系统进行化学沉积制备铜镀层,制备过程采用三电极体系,以铜块试样为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂/铌丝为对电极,电解液采用0.1 mol/L的CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O与0.1 mol/L的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合溶液。将此装置放置屏蔽箱中进行沉积实验。在电压为-600 mV下电沉积600 s,结束后立即取出试样,紧接着分别用去离子水和乙醇清洗表面,乙醇完全覆盖试样后用吹风机吹干。将制备好的试样浸泡在预先配置好的氧化液中氧化500 s,氧化液为2.5 mol/L的NaOH与0.1 mol/L的(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>的混合溶液。氧化过程中试样表面由暗红色变为蓝色。然后取出试样,将氧化后的表面用乙醇轻轻冲洗至氧化液完全去除,并用吹风机吹干备用。

在制备好的试样表面滴加过量油酸直到表面全部覆盖,之后将试样倾斜45°使多余的油酸在重力作用下自由流出,最后将试样置于烘箱中烘干10 h,烘干温度分别为50℃、60℃、70℃、80℃、

90 ℃。将制备好的试样保存在干燥皿中用于进行下一步实验。

### 1.3 表面显微微观形貌及组成成分分析

采用场发射扫描电子显微镜(SEM)表征试样表面电沉积Cu以及氧化后的表面微观形貌;采用能量散射谱(EDS)对沉积和氧化后的Cu表面成分分析;采用X射线衍射(XRD, Cu K $\alpha$  辐射,  $\lambda = 0.154056$  nm)对分析氧化后的表面生成物;采用三维显微镜表征Cu表面和电沉积纳米Cu后的形貌变化。

### 1.4 接触角测试

表面润湿性检测使用3  $\mu$ L去离子水作为探针,在室温下使用DSA100静态接触角测量仪进行接触角测量。平台与样品表面保持水平。分别在原始Cu、电沉积纳米铜、氧化以及高温下和油酸反应后的表面的随机部位进行接触角测试。每组数据至少测量10次,结果取平均值。

### 1.5 电化学测试

采用PARSTAT 2273电化学测试系统对不同温度下制备的复合涂层依次进行开路电位、电化学阻抗(EIS)和极化曲线测试。实验采用三电极体系,以制备好的涂层试样为工作电极,以SCE电极为参比电极,铂/铌丝为辅助电极,除非特别说明,本文的电位数据均为相对SCE参比电极。测试实验所用的电解质溶液为青岛鳌山卫沿岸采集的天然海水。测试前,先将试样放置于海水中浸泡20 min,并同步检测开路电位是否稳定,待开路电位稳定后继续测试其交流阻抗和极化曲线。其中,EIS测试的频率范围为 $10^5 \sim 10^2$  Hz,幅度为相对开路电位 $\pm 10$  mV。进行动电位极化曲线测试时,扫描范围为相对于开路电位 $\pm 250$  mV,扫描速率为1.667 mV/s。利用拟合软件C-View对测试所得到的数据结果进行分析。

### 1.6 机械性能分析

采用在恒温80 ℃条件下制备的涂层试样进行机械性能测试,每个试样至少重复三次实验以保证数据的准确性和可重复性。分别对试样进行人工刀割机械破坏,对不同的试样分别进行10、20、30、40和50次刀割,破坏后进行电化学阻抗和极化曲线测试。电化学测试体系和电解质溶液与1.5实验条件相同。

## 2 结果与讨论

### 2.1 宏观形貌分析

氢氧化铜-油酸复合涂层制备过程示意图如图1(a)所示,首先在Cu基体上电沉积制备纳米Cu结构,再将纳米结构Cu氧化,最后在氧化后的基体表面注入油酸,并置于烘箱中恒温10 h,制备出复合涂层。其中,制备的涂层与Cu基体的交界区域的二维和三维图像如图1(b)和1(c)所示。图1(b)中,左侧黑色部分是经过电沉积Cu、氧化和油酸加热等步骤制备的涂层,右侧区域是铜基体。图1(c)所示的三维图像可以直观的看出涂层表面三维结构以及交界处的变化趋势,其中底部蓝色部分为图1(b)中右半部分的铜基体,上部红黄色部分反映的是图1(b)左半部分的黑色沉积物部分。实验制备的复合涂层厚度约为50-60  $\mu$ m。

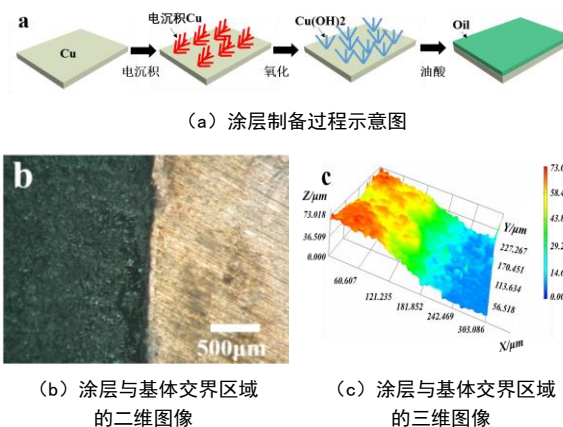


图1 氢氧化铜-油酸复合涂层制备过程示意图及涂层与基体交界区域的二维和三维图像

Fig.1 Schematic of the preparation process of copper hydroxide-oleic acid composite coating and the two-dimensional and three-dimensional images of the interface area between the coating and substrate

### 2.2 微观形貌分析

图2为Cu基体上电沉积铜层氧化前后的微观形貌。由图2(a)、2(b)可知,在Cu基体上沉积的纳米铜非常均匀。由图2(c)可以看到沉积的纳米铜呈现树枝结构。但由图2(d)可以看出,电沉积的纳米铜层经过强氧化作用后,沉积物的形貌变成纳米球状。图2(e)和2(f)更清楚显示,纳米球结构是由更小尺寸的纳米针状材料堆叠簇集组成,纳米针从



内部延伸而出,长度为微米级。图2(f)显示纳米针状结构比较疏松,针与针之间的空隙比较大,这为注入更多的油酸提供有利条件,可以大大提高储油能力。

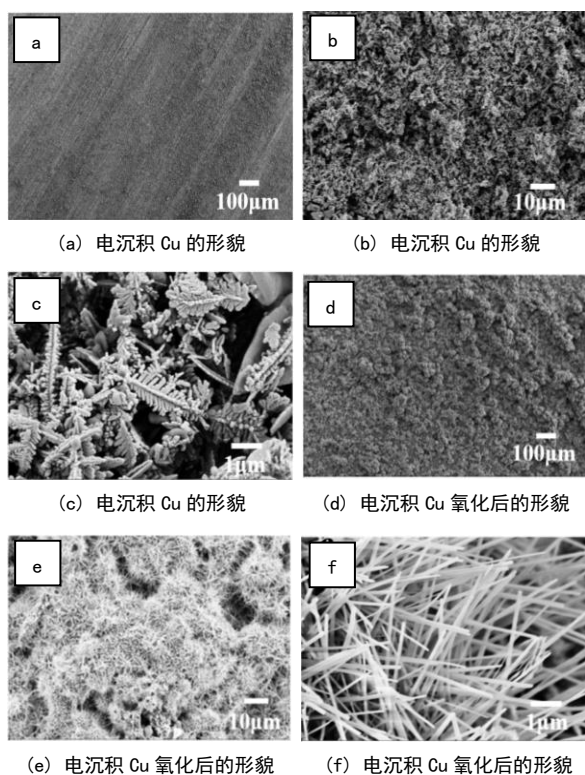


图2 铜基体上电沉积铜在氧化前后的微观形貌

Fig.2 Micro-morphology of the electrodeposited copper on substrate before and after oxidation

### 2.3 物相及化学成分分析

电沉积的纳米树枝铜在氧化液中由暗红色逐渐变成灰蓝色,根据这一现象可以初步判定电沉积铜在强氧化作用下发生了变化。利用XRD、XPS对沉积物的物相及元素组成进行详细分析,电沉积铜氧化后的XRD衍射谱图如图3所示。可以看出XRD谱图的衍射峰(020)、(021)、(002)、(111)、(022)、(130)、(150)和(171)与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的特征峰相吻合,表明电沉积铜氧化后生成了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。同时,衍射谱图中还有Cu金属的衍射峰,这表明铜基体并未被氧化。

表1为铜基体上的电沉积铜层氧化前后的元素组成分析结果。可以看出,电沉积铜层氧化前后元素含量变化最明显的是O和Cu,O元素含量由

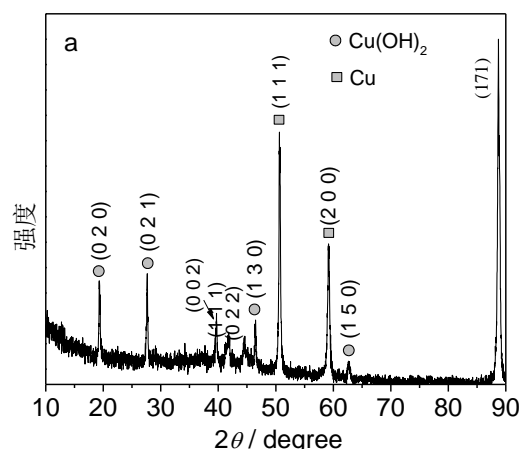


图3 电沉积铜氧化后的XRD衍射谱图

Fig.3 XRD patterns of the electrodeposited copper after oxidation

4.15%增加到35.03%,Cu元素由95.23%减小到64.36%,间接表明氧化过程中形成的是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。

表1 电沉积铜层氧化前后各元素的含量

Table 1 Element Content of the electrodeposited copper layer before and after oxidation

	元素原子百分比/%		
	C	O	Cu
氧化前	0.63	4.15	95.23
氧化后	0.62	35.03	64.36

### 2.4 润湿性分析

图4为涂层制备过程的不同阶段样品表面的润湿性。图4a所示为原始Cu,表面与水滴的静态接触角约为98.5°。在金属Cu表面电沉积纳米树枝铜之后,表面与水的润湿性大幅增大,接触角减小至27.8°(图4b)。这是由于沉积上的纳米Cu树枝多孔、多缝隙(图1b),因此,水相很容易进入多孔结构中,相比裸铜的润湿性也相应的增加。图4c为纳米树枝氧化后的表面润湿性,当水滴接触表面时,水相可以完全铺展,并覆盖在基体上,从而表现出超亲水性,表现接触角显示为0°,呈现完全润湿,这是由于氧化后的表面形貌为疏松的针尖状,具有大量孔隙,使水能够迅速占据其中(图1f)。图4d为在氧化后的表面注入油酸高温加热后的与水滴的接触状态,相应接触角为100.2°。这是因为覆盖的油酸能够与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 进行反应,并形成膜层来占据纳

米孔隙,取代之前纳米多孔结构中的空气。另外,油酸本身具有疏水作用,油酸包覆层的存在有效地阻止了纳米粒子表面对水的吸附,从而表现出疏水效果<sup>[19-21]</sup>。

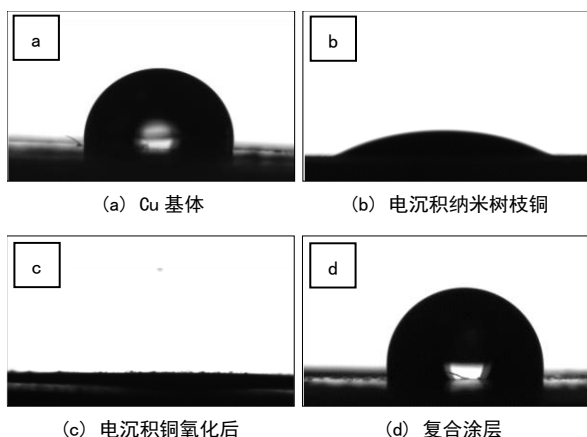


图4 复合涂层制备过程的不同阶段样品表面与水的接触角测试图像

Fig.4 Image of the contact angle of sample surface with water at different stages of composite coating preparation process

## 2.5 电化学分析

利用电化学阻抗谱(EIS)比较了不同温度下制备的涂层耐腐蚀效果,结果图5所示。为评价涂层的保护效果,采用低频阻抗( $Z_{0.01\text{ Hz}}$ )作为特征参数。可以看出,铜基体的阻抗值约为 $1.62 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$ 。随着氢氧化铜和油酸的反应温度提高,涂层阻抗逐渐变大。在50℃和60℃时,涂层 $Z_{0.01\text{ Hz}}$ 阻抗值分别为 $1.14 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ 和 $1.86 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ ,低频阻抗值比裸铜高约1个数量级。温度为70℃时,涂层的阻抗值约为 $1.32 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ ,比裸铜提高约3个数量级。温度为80℃时,阻抗值高达 $8.81 \times 10^7 \Omega \text{ cm}^2$ , $Z_{0.01\text{ Hz}}$ 相对于裸铜提高4个数量级,相较于50℃和60℃,提高了约3个数量级。但随着温度增加至90℃, $Z_{0.01\text{ Hz}}$ 阻抗反而比80℃时减小5.8倍,这是因为高温条件首先破坏了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的结构,导致油酸和 $\text{Cu}^{2+}$ 反应不充分。EIS结果揭示出80℃下制备的复合涂层具有较好的防腐效果。

利用极化曲线技术,通过腐蚀电位 $E_{\text{corr}}$ 和腐蚀电流密度 $I_{\text{corr}}$ 的比较,进一步研究复合涂层的防腐效果,不同温度下制备的涂层的极化曲线如图6所示。对曲线进行拟合,所得结果如表2所示。温

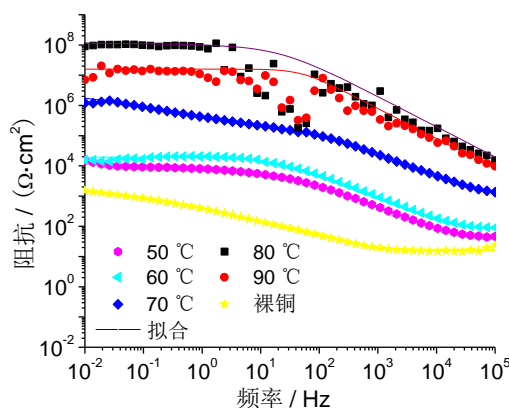


图5 不同温度下制备的复合涂层的电化学阻抗谱  
Fig.5 EIS of the composite coatings prepared at different temperatures

度由50℃升至70℃过程中,涂层腐蚀电流密度 $I_{\text{corr}}$ 由 $9.68 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ 逐渐减小到 $1.58 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$ 。温度提高至80℃,涂层 $I_{\text{corr}}$ 约为 $2.88 \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$ ,90℃时 $I_{\text{corr}}$ 约为 $4.54 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ ,其值分别比铜基体小5个和4个数量级。极化曲线结果说明80℃温度下制备的涂层防腐性能最优,这与EIS结果一致。

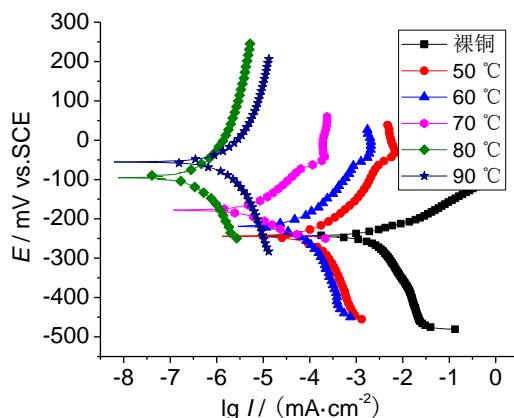


图6 不同温度下制备的复合涂层的极化曲线  
Fig.6 Polarization curves of the composite coatings prepared at different temperatures

## 2.6 机械性能分析

对涂层进行人工机械刀割实验,测试不同机械破坏次数后的EIS谱图,结果如图7所示。测试之前试样 $Z_{0.01\text{ Hz}}$ 约为 $1.50 \times 10^7 \Omega \text{ cm}^2$ ,随着刀割对涂层的破坏,其阻抗逐渐减小,进行40次刀割破坏后,涂层低频阻抗约为 $9.55 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ ,仍比铜基体高约2个数量级。

表2 不同温度下制备的复合涂层的极化曲线拟合结果

Table 2 Fitting results of polarization curves of composite coatings

	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$I_{\text{corr}} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$
铜基体	-237.19	$9.36 \times 10^{-2}$
50 °C	-182.33	$9.68 \times 10^{-3}$
60 °C	-243.58	$1.34 \times 10^{-4}$
70 °C	-176.59	$1.58 \times 10^{-5}$
80 °C	-94.737	$2.88 \times 10^{-7}$
90 °C	-119.69	$4.54 \times 10^{-6}$

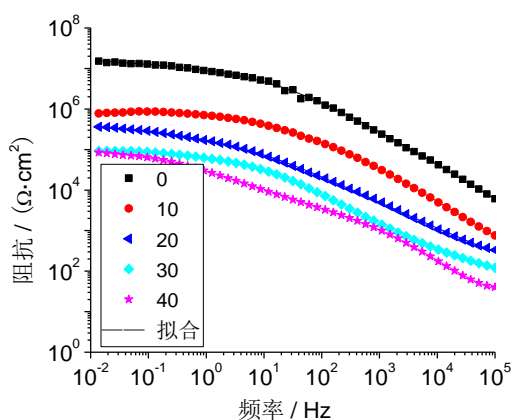


图7 不同切割次数的复合涂层的电化学阻抗谱

Fig.7 EIS of the composite coatings with different cutting times

测试不同机械破坏次数后的涂层极化曲线,并对曲线进行拟合,结果如图8和表3所示。可以看出,随着机械破坏次数的增加,涂层的 $I_{\text{corr}}$ 逐渐增

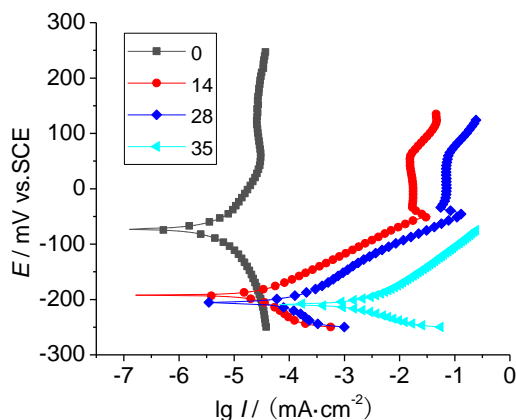


图8 不同切割次数的复合涂层的极化曲线

Fig.8 Polarization curves of the composite coatings with different cutting times

大。经过35次人工刀割后,涂层 $I_{\text{corr}}$ 大约是铜基体的1/5。因此,油酸和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 充分反应后形成的膜层能较好的阻挡海水中的氧气和Cl对Cu基体的腐蚀,具有较好的防腐蚀作用。

表3 不同切割次数的复合涂层的极化曲线拟合结果

Table 3 Fitting results of polarization curves of composite coatings with different cutting times

破坏次数	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$I_{\text{corr}} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$
0	-72.56	$1.87 \times 10^{-5}$
14	-199.70	$1.78 \times 10^{-4}$
28	-204.82	$5.90 \times 10^{-3}$
35	-208.58	$1.90 \times 10^{-2}$

### 3 结论

(1)在Cu基体上,制备的纳米氢氧化铜-油酸复合涂层的防腐蚀效果与制备温度密切相关,温度80 °C时制备的涂层防腐蚀性能最佳。

(2)复合涂层经40次刀割破坏后,其低频阻抗仍比铜基体高约2个数量级。该复合涂层在海洋环境下的金属防腐蚀领域具有一定的应用价值。

### 参考文献

- [1] 姚建国,宁欣,苏建修. 电沉积制备铜基复合镀层的研究进展[J]. 电镀与环保,2014,34(3):1-3.
- [2] 朱建军. 低镍白铜在海洋环境中的应用[J]. 江苏冶金,2003,31(6):21-22.
- [3] Ouyang Y, Zhao J, Qiu R, et al. Bioinspired superhydrophobic and oil-infused surface: Which is the better choice to prevent marine biofouling? [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 559: 297-304.
- [4] 谭祖胜. 铜管在船舶海水管系中的腐蚀[J]. 船海工程,2011,1:54-56.
- [5] 黄璐琼,武兴伟. 铜镍合金管在舰船海水管系中的应用[J]. 船舶,2011,22(1):40-43.
- [6] 张智强,郭泽亮,雷竹芳. 铜合金在舰船上的应用[J]. 材料开发与应用,2006,21(5):43-46.
- [7] 赵九夷. 我国海洋耐蚀防污铜合金研究及其应用[J]. 特种铸造及有色合金,2006,26(6):390-392.
- [8] 王培,逢昆,张海峰,等. 船舶海水管路青铜截止阀腐蚀失效分析[J]. 材料保护,2018,51(10):150-153.
- [9] 刘成臣,张洪彬,赵连红,等. 印制电路板海洋环境试验与实验室环境试验相关性研究[J]. 装备环境工

- 程, 2018, 15(2): 84-88.
- [10] 关蒙恩. 铜及铜合金在海洋环境下的腐蚀剥落行为研究[J]. 舰船科学技术, 2016, 8: 184-186.
- [11] 胡强生, 汤丽飞. 船舶海水管系腐蚀的防护[J]. 中国水运, 2002, 3: 37-38.
- [12] 何毅, 徐中浩, 陈航宇, 等. 金属材料防腐技术的研究进展[J]. 应用化工, 2013, 42(11): 2065-2067.
- [13] 雷冰, 胡胜楠, 万文涛, 等. 船用铜质海水冷却设备的牺牲阳极阴极保护[J]. 材料保护, 2016, 49(10): 27-30.
- [14] 邓付国, 龚兴厚, 罗锋, 等. 有机硅改性环氧树脂防腐涂层的研究进展[J]. 高分子通报, 2017, 4: 19-32.
- [15] 张宝岭, 陈玉华, 孟凡刚, 等. 管道无机非金属防腐涂层研究现状[J]. 管道技术与设备, 2005, 2: 36-38.
- [16] 陈书荣, 谢刚. 金属铜电沉积过程中分形研究[J]. 中国有色金属学报, 2002, 4: 846-850.
- [17] Shi Z, Ouyang Y, Qiu R, et al. Bioinspired superhydrophobic and oil-infused nanostructured surface for Cu corrosion inhibition: A comparison study[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 131: 49-59.
- [18] Ouyang Y, Qiu R, Xiao Y, et al. Magnetic fluid based on mussel inspired chemistry as corrosion-resistant coating of NdFeB magnetic material[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368: 331-339.
- [19] Yang J, Zhou Y, Okamoto T, et al. Preparation of oleic acid-capped copper nanoparticles[J]. Chemistry Letters, 2006, 35(10): 1190-1191.
- [20] Kanninen P, Johans C, Merta J, et al. Influence of ligand structure on the stability and oxidation of copper nanoparticles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 318(1): 88-95.
- [21] Khanna P K, More P, Jawalkar J, et al. Synthesis of hydrophilic copper nanoparticles: effect of reaction temperature[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2009, 11(4): 793-799.