

研究与探索

硫醇分子自组装膜在铜表面的作用行为研究

陈振宇, 黄礼平, 黄玲, 李玲杰

(华中科技大学 化学与化工学院, 武汉 430074)

[摘要] 采用动电位扫描、电化学阻抗谱、循环伏安法,研究了十二烷基硫醇分子在纯铜电极表面的自组装行为以及形成的自组装膜对铜的缓蚀作用。电化学测试结果显示:十二烷基硫醇自组装膜通过阻碍电子穿过电极/溶液界面,以及阻挡腐蚀介质与铜基底的接触,有效地抑制了铜的腐蚀;随着组装时间的延长,自组装膜更为完整,对铜的腐蚀抑制效率更高。

[关键词] 十二烷基硫醇; 分子自组装膜; 纯铜; 缓蚀剂

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)02-0001-04

Study on Behavior of Docecane-thiol SAMs on Pure Copper Surface

CHEN Zhen-yu, HUANG Li-ping, HUANG Ling, LI Ling-jie

(School of Chemistry, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, 430074, China)

[Abstract] The assembling behavior and corrosion inhibition of docecane-thiol SAMs on pure copper surface were investigated by potentiodynamic polarization, impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. The results show that dodecanethiol SAMs prevent electrons pass through electrode/solution interface and block the contact between corrosion ions and metal surface, the SAMs have obvious inhibition effect on pure copper; The SAMs are more complete, and it's inhibition efficiency increases with assembling time.

[Key words] docecane-thiol; SAMs; pure copper; inhibitor

铜材质导热及导电性能优良,且易于焊接、加工,这使得其在工业中的应用非常广泛。尽管铜在大气环境下具有很好的耐蚀性,但是在实际应用中,铜的腐蚀并不少见,如在含氯离子的介质中,铜容易遭受电化学腐蚀而失效^[1-3],而添加缓蚀剂是抑制铜腐蚀的一种非常简单、有效的方法^[4-7]。

目前铜在含盐体系中的缓蚀剂以有机物为主,这些有机缓蚀剂主要是一些含氮、硫的杂环化合物,如苯骈三氮唑、巯基苯骈噻唑、巯基苯骈噁唑、噻二唑衍生物等,它们对铜在盐溶液中的腐蚀均有很好的抑制效果,但是这些缓蚀剂大都存在溶解性差、具有一定毒性以及对 pH 要求严格等缺陷^[8]。国内外开展了环保型铜缓蚀剂的研究,这些缓蚀剂水溶性好并且易降解,如将聚天冬氨酸、聚环氧琥珀酸、葡萄糖酸盐等用作铜在盐水中的缓蚀剂,但这些缓蚀剂对铜腐蚀的抑制效果

还有待进一步提高^[9-11]。

利用分子自组装手段,在金属表面形成致密、有序的单分子膜,可以有效地保护金属,减缓金属的腐蚀速率。这种防腐手段简单,同时对介质影响小,因此受到了广泛的重视。硫醇类有机物可以自发地在金属铜表面组装成致密的单分子膜,形成的自组装膜与金属铜通过化学键紧密地结合在一起,可以有效抑制铜的腐蚀^[12-14]。文中利用动电位扫描、电化学阻抗谱以及循环伏安法,系统考察了十二烷基硫醇分子在铜表面的自组装过程以及形成的自组装膜对铜的缓蚀机理。

1 实验

采用纯铜(纯度 99.98%)作为研究电极,电极工作面积经砂纸逐级打磨至光亮,依次用乙醇和丙酮进行

[收稿日期] 2012-01-15; **[修回日期]** 2012-02-20

[基金项目] 国家自然科学基金(51101066)

[作者简介] 陈振宇(1977—),男,湖北人,博士,讲师,主要研究方向为腐蚀电化学、缓蚀剂。

超声清洗,经蒸馏水冲洗后,在 7 mol/L 硝酸中浸蚀 30 s,取出后立即用蒸馏水冲洗,然后将工作面浸泡在 5 mmol/L 的十二烷基硫醇溶液中,使得电极表面形成自组装膜^[15]。

将表面形成了自组装膜的铜电极作为工作电极,饱和甘汞电极与铂电极分别作为辅助电极与参比电极,进行电化学测试,测试介质均为 30 ℃,3%(质量分数,后同)的 NaCl 溶液。

2 结果与讨论

2.1 极化曲线研究

对未组装和组装不同时间的铜电极进行动电位扫描,扫描曲线如图 1 所示。从图 1 可知,随着自组装时间的延长,电极的开路电位逐渐向负方向移动,这表明形成的自组装膜主要通过抑制阴极反应,即抑制氧的还原过程来抑制铜的腐蚀。

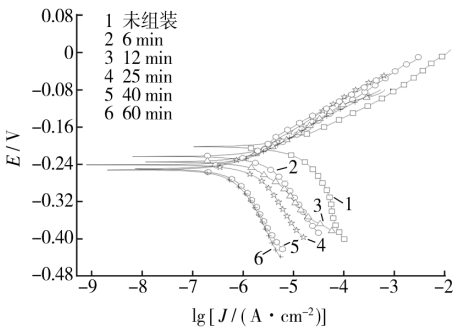


图 1 极化曲线
Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves

对动电位扫描曲线进行拟合,拟合结果见表 1,其中 E_{ocp} 为电极的开路电位, b_a 和 b_c 分别为阳极和阴极反应塔菲尔斜率, J_{corr} 为腐蚀电流密度, η 为缓蚀效率。

表 1 极化曲线的拟合结果

Tab.1 Fitting results of potentiodynamic polarization curves					
自组装时间 /min	E_{ocp} /mV	b_a /mV	b_c /mV	J_{corr} /(mA·cm ⁻²)	η /%
0	-0.202	56	164	7.90×10^{-3}	
6	-0.223	64	123	2.55×10^{-3}	68
12	-0.235	65	120	1.81×10^{-3}	77
25	-0.241	69	121	1.32×10^{-3}	83
40	-0.250	63	127	6.05×10^{-4}	92
60	-0.252	68	129	5.53×10^{-4}	93

极化曲线拟合结果表明,自组装膜对铜的缓蚀效率随自组装时间的延长而提高,开始阶段,缓蚀效率随自组装时间的延长提高非常显著,而随后缓蚀效率的提高程度减缓。这与硫醇在金表面的组装非常相似,即在组装起始阶段,十二烷基硫醇迅速吸附到金属表

面,这些吸附的硫醇分子分布不规则,处于无序状态,随后硫醇分子的组装速度变缓,而金属表面的分子逐渐从无序向有序转变,表面硫醇的覆盖度得到提高,因而十二烷基硫醇分子自组装膜对铜的缓蚀效果得以进一步增强。

在中性 NaCl 溶液介质中,铜电极的阴极反应为氧的还原过程,即:



阳极反应为铜的氧化,即:



2.2 交流阻抗研究

对未组装和组装不同时间的铜电极进行电化学交流阻抗谱测试,得到的 Nyquist 图见图 2。从阻抗谱图可以发现,在 3% NaCl 溶液中,空白铜电极的阻抗谱由高频区的容抗弧与低频区的 Warburg 阻抗组成,而当铜表面存在自组装膜时,低频区的 Warburg 阻抗消失,取而代之的是一个大的容抗环。这是由于在 NaCl 溶液中,铜的腐蚀过程受氧的扩散控制,因而空白铜电极在低频区出现 Warburg 阻抗,但是当铜表面有自组装膜存在时,由极化曲线分析得知,自组装膜的存在抑制了铜电极腐蚀反应的阴极过程,使得阴极氧的扩散过程不再是控制步骤,因而低频的 Warburg 阻抗消失。同时还可以发现,随着自组装时间的延长,容抗环逐渐增大,表明铜腐蚀速度逐渐降低。

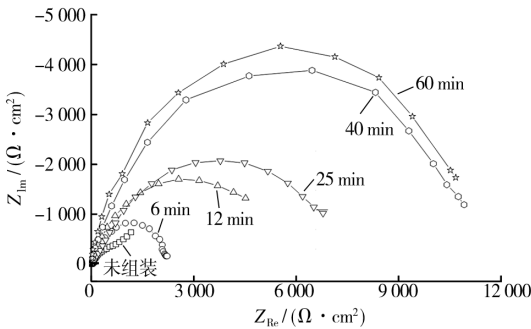


图 2 交流阻抗谱
Fig. 2 EIS

采用图 3 所示的等效电路对得到的交流阻抗谱

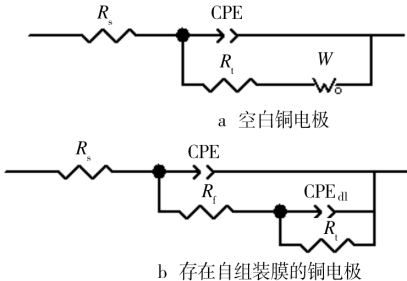


图 3 交流阻抗谱等效电路图
Fig. 3 Equivalent circuit model for EIS

进行拟合,其中 R_s 为溶液电阻, R_f 为膜电阻, R_t 为电荷转移电阻, CPE 为与界面电容相关的常相位角元件, $CPE-T$ 表征电容值大小, $CPE-P$ 为与弥散效应相

关的指数, CPE_{dl} 为与双电层电容相关的常相位角元件, W 为扩散阻抗。表 2 列出了阻抗谱的拟合结果。

从阻抗谱拟合结果可知,随着自组装时间的延长,

表 2 阻抗拟合结果
Tab.2 EIS fitting results

自组装 时间/min	R_s / $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE-T$ / $(F \cdot \text{cm}^{-2})$	$CPE-P$	R_f / $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE_{dl-T} / $(F \cdot \text{cm}^{-2})$	CPE_{dl-P}	R_t / $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W-R$ / $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0	5.3	9.7×10^{-4}	0.51				1 140.1	2 835.2
6	0.2	4.2×10^{-4}	0.76	2 642.7	1.3×10^{-4}	0.64	3 420.5	
12	8.2	1.3×10^{-4}	0.72	5 228.0	1.1×10^{-4}	0.75	4 920.3	
25	6.6	1.4×10^{-5}	0.75	5 872.5	3.4×10^{-6}	0.72	6 653.2	
40	4.9	3.4×10^{-6}	0.76	9 580.1	1.6×10^{-6}	0.78	9 673.7	
60	5.1	1.7×10^{-6}	0.84	10 785.2	1.1×10^{-6}	0.73	10 512.4	

铜电极的电荷转移电阻显著增加,表明铜电极表面的自组装膜变得更致密、更有序,对铜的腐蚀防护性能提高。此外,随着自组装时间的延长,铜表面介电常数较大的水分子逐渐被介电常数较小的十二烷基硫醇分子取代,使得界面电容与双电层电容逐渐减小。

2.3 循环伏安测试分析

对未组装和组装不同时间的铜电极进行循环伏安测试,得到的循环伏安谱如图 4 所示,图 4 中箭头方向为循环次数增大方向。

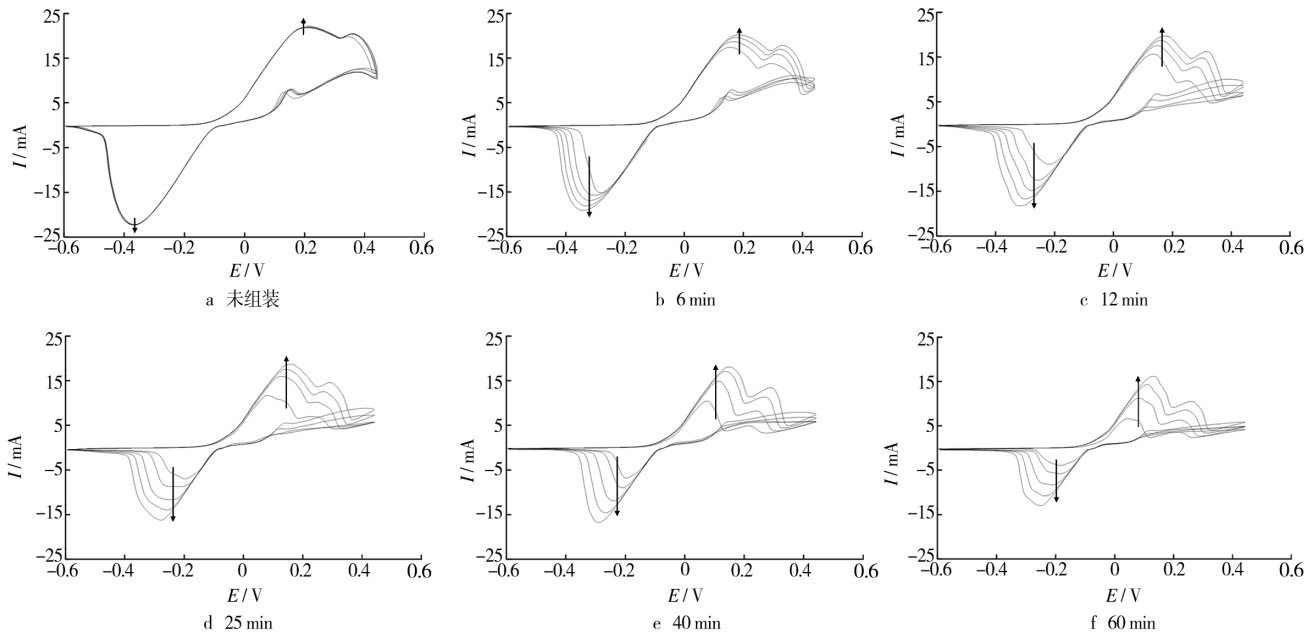


图 4 循环伏安曲线
Fig. 4 CV curves

没有自组装膜覆盖的铜电极循环伏安曲线重现性很好,表明铜电极在测试溶液中的氧化还原反应有较好的可逆性。所有循环伏安图上正向扫描方向均出现了 2 个氧化峰,第 1 个氧化峰对应于氯化亚铜膜的生成,而第 2 个氧化峰对应于氯化亚铜进一步氧化为二价铜;所有循环伏安曲线反向扫描中均出现了显著的还原峰,该还原峰对应于氧化态铜的还原。

当铜表面有十二烷基硫醇自组装膜存在时,由于自组装膜的覆盖作用,抑制了电极的氧化还原过程,使得循环伏安曲线中的峰电流绝对值显著下降。同时随

着循环周期的增加,由于外加电位的极化作用,使得自组装膜逐渐脱落,缺陷部位越来越多,导致峰电流绝对值逐渐增加。

3 结论

1) 在十二烷基硫醇溶液中,硫醇分子迅速吸附到铜表面,随后组装速度变缓,铜表面的组装分子逐渐从无序向有序转变,自组装膜更为完整,随着自组装时间的延长,自组装膜对铜的缓蚀效果逐渐提高。

2) 自组装膜主要抑制了电极的阴极氧还原过程,使氧扩散过程不再成为控制步骤。在极化电位的作用下,自组装膜逐渐脱落,缺陷部位越来越多,导致电极阴、阳极反应速率增大。

[参 考 文 献]

- [1] NÚÑEZ L, REGUERA E, CORVO F, et al. Corrosion of Copper in Seawater and Its Aerosols in a Tropical Island[J]. Corrosion Science, 2005, 47(2): 461—484.
- [2] LIAO X N, CAO F H, ZHENG L Y, et al. Corrosion Behaviour of Copper under Chloride-containing Thin Electrolyte Layer[J]. Corrosion Science, 2011, 53(10): 3289—3298.
- [3] KHALED K F. Studies of the Corrosion Inhibition of Copper in Sodium Chloride Solutions Using Chemical and Electrochemical Measurements[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 125(3): 427—433.
- [4] ROSA V, FRANCISCO B, MARÍA V, et al. Corrosion Inhibition of Copper in Chloride Media by 1,5-bis(4-dithiocarboxylate-1-dodecyl-5-hydroxy-3-methylpyrazolyl) Pentane[J]. Corrosion Science, 2008, 50(3): 729—736.
- [5] FINŠGAR M, MILOŠEV I. Inhibition of Copper Corrosion by 1,2,3-benzotriazole: a Review[J]. Corrosion Science, 2010, 52(9): 2737—2749.
- [6] SHERIF E M, PARK S M. 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole as a Corrosion Inhibitor for Copper in 3.0% NaCl Solutions[J]. Corrosion Science, 2006, 48(12): 4065—4079.
- [7] CUBILLOS M, SANCY M, PAYEZ J, et al. Influence of 8-aminoquinoline on the Corrosion Behaviour of Copper in 0.1 M NaCl[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(8): 2782—2792.
- [8] 黄丽娟, 杨朝晖, 王佳. 含盐体系中有铜缓蚀剂的研究进展[J]. 材料开发与应用, 2008, 23(3): 36—39.
- [9] 陈颖敏, 崔丽. 聚天冬氨酸应用于循环冷却水的阻垢缓蚀试验研究[J]. 热力发电, 2009, 38(7): 40—43.
- [10] 徐群杰, 池国镇, 时士峰, 等. 聚环氧琥珀酸对白铜在 3% NaCl 溶液中的缓蚀作用[J]. 材料保护, 2011, 44(7): 71—73.
- [11] 李玉才, 张世文, 陈仲祥, 等. 绿色盐水介质铜缓蚀剂的研究[J]. 河北化工, 2006, 29(8): 42—43.
- [12] WANG P, LIANG C H, WU B, et al. Protection of Copper Corrosion by Modification of Dodecanethiol Self-assembled Monolayers Prepared in Aqueous Micellar Solution[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(3): 878—883.
- [13] CAPRIOLI F, DECKER F, CASTRO V D. Durable Cu Corrosion Inhibition in Acidic Solution by SAMs of Benzenethiol[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011, 657(1/2): 192—195.
- [14] GUO W J, CHEN S H, HUANG B D, et al. Protection of Self-assembled Monolayers Formed from Triethyl Phosphate and Mixed Self-assembled Monolayers from Triethyl Phosphate and Cetyltrimethyl Ammonium Bromide for Copper against Corrosion[J]. Electrochimica Acta, 2006, 52(1): 108—113.
- [15] LI G, MA H, JIAO Y, et al. An Impedance Investigation of Corrosion of Copper by Self-assembled Monolayers of Alkylthiols in Aqueous Solution[J]. Journal of the Serbian Chemical Society, 2004, 69(5): 793—807.

2012 无机薄膜与涂层学术研讨会征文通知

2012 年无机薄膜与涂层学术研讨会定于 2012 年 7 月 16 日至 18 日在广西桂林市召开。会议由桂林理工大学材料学院、昆明理工大学材料学院和上海应用技术学院材料学院联合主办,是中国硅酸盐学会测试技术分会的系列学术活动之一。会议组织委员会诚挚邀请您向本次会议投稿并出席本次会议。

凡是以无机薄膜或涂层为研究对象的原创性学术论文均属本次会议的征文范围。此外,会议也欢迎涉及到无机材料内容的各类材料各种表面处理工艺和表征技术方面的论文。

本次会议的交流语言为中文,但最终的论文集将以英文出版;获奖论文(中英文语种均可)将刊登在《表面技术》正刊上(《表面技术》为中文核心期刊、中国科技核心期刊及 CSCD 来源期刊)。

本次会议论文集将于 2013 年 2 月前后在学术期刊 Key Engineering Materials 上结集出版。目前,该期刊被 EI 和 ISTP 收录。向会议提交中文摘要的截止日期是 2012 年 7 月 1 日,但建议尽可能于 2012 年 5 月 1 日前提交中文摘要。除少数与会议议题无关的之外,向本次会议提交的摘要原则上都将接受并安排在会议期间展示。

计划在论文集上发表论文的代表作者请于 2012 年 7 月 30 日前通过 TTP 网上投稿系统提交论文全文电子版(英文)。

会议的详细情况(包括摘要提交方法、会议注册方法及参会费用等)以及最新通知请查看 <http://www.ccs-cicc.com/Conferences/Films/index.html>。

会议秘书处的联系方式:films@ccs-cicc.com。