

研究论文

聚天冬氨酸对铜缓蚀作用的光电化学研究

朱律均^{1,2}, 徐群杰¹, 曹为民², 万宗跃², 印仁和², 周国定¹, 林昌健³

(¹ 上海电力学院环境工程系, 国家电力公司热力设备腐蚀与防护部级重点实验室, 上海 200090;

² 上海大学理学院化学系, 上海 200444; ³ 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 用电化学方法研究了绿色水处理药剂聚天冬氨酸对铜的缓蚀作用, 铜在硼酸-硼砂缓冲溶液 (pH=9.2) 中, 表面的 Cu₂O 膜显 p-型光响应, 添加适量缓蚀剂聚天冬氨酸 (PASP) 后, PASP 吸附在铜电极表面成膜促使 Cu₂O 膜增厚, 体现在电位在负向扫描过程中 Cu₂O 膜的 p-型光电流增大。p-型光电流越大, 缓蚀性能越好。当 PASP 浓度为 3 mg · L⁻¹ 时, Cu₂O 膜的 p-型光电流最大, 缓蚀性能最好。Cl⁻ 的存在会阻止 PASP 在铜电极表面的吸附, 使 Cu₂O 膜暴露而受侵蚀, 导致了 PASP 的缓蚀性能变差。

关键词: 聚天冬氨酸; 光电化学; 缓蚀剂; 铜

中图分类号: TG 174.4

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 03-0665-05

Photoelectrochemical study of inhibition mechanism of PASP on copper

ZHU Lüjun^{1,2}, XU Qunjie¹, CAO Weimin², WAN Zongyue²,
YIN Renhe², ZHOU Guoding¹, LIN Changjian³

(¹ Department of Environment Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China;

² Department of Chemistry, College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China; ³ State Key Laboratory of Solid Surface Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The inhibition mechanism of polyaspartic (PASP) on copper electrode in a borax buffer solution was studied by the photocurrent response method. The copper electrode in a borax buffer solution showed p-type photocurrent response which came from Cu₂O layer on its surface. The photocurrent response during cathodic polarization became bigger when inhibitor PASP which could be adsorbed on the Cu electrode and make Cu₂O layer thicker was added. The bigger the photocurrent response, the better the inhibition effect. When adding PASP with a concentration of 3 mg · L⁻¹, the photocurrent response was the biggest and inhibition of copper corrosion was the best. Cl⁻ could prevent PASP from being absorbed and make Cu₂O layer unprotected, resulting in worse inhibition.

Key words: PASP; photoelectrochemistry; inhibitor; copper

2007-04-28 收到初稿, 2007-10-10 收到修改稿。

联系人: 徐群杰。第一作者: 朱律均 (1982—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20406009); 上海市曙光计划项目 (04SG55); 上海市教委重点项目 (06ZZ67); 上海市科委科技攻关计划项目 (062312045); 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题项目 (200512); 上海市重点学科项目 (P1304)。

Received date: 2007-04-28.

Corresponding author: Prof. XU Qunjie. **E-mail:** xuqunjie@shiep.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20406009), the "Shuguang Project" of Shanghai (04SG55), Key Project of Shanghai Education Committee (06ZZ67), Key Project of Shanghai Committee of Science and Technology (062312045), Opening Project of National Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface in Xiamen University (200512) and the Key Discipline of Shanghai Education Committee of China (P1304).

引 言

金属的腐蚀会造成严重的经济损失与安全危害, 添加缓蚀剂是一种减缓金属腐蚀的有效方法。随着人类环保意识的增强, 缓蚀剂的开发与应用越来越重视环境保护的要求。聚天冬氨酸 (PASP) 是一种绿色水处理药剂, 具有良好的可生物降解性^[1]。它不仅制造过程是绿色的, 原料天冬氨酸也是可从自然界提取的, 而且能全部生物降解成无毒性的化学品, 从环境相容性角度考虑, PASP 的可生物降解性使其具有较高的价值。聚天冬氨酸可应用于缓蚀剂、阻垢剂、清洗添加剂与分散剂等领域^[2-4]。聚天冬氨酸及其复配对铜和铜合金都具有良好的缓蚀性能^[5-7], 然而对 PASP 缓蚀机理尚少见报道。光电化学是一种原位 (*in-situ*) 研究方法, 对于表征半导体膜的光学和电子性质、分析金属表面层的组成与结构有良好的效果, 可以得到一些一般表面分析与一般电化学方法所不能得到的信息, 已用于金属的腐蚀与缓蚀机理的研究^[8-15]。本文主要采用光电化学方法来研究聚天冬氨酸对铜的缓蚀作用。

1 实验材料、仪器与方法

1.1 材料

电极由纯铜 (99.9%) 制得, PASP 分子量约为 5000。实验试剂均为分析纯, 其中, 聚天冬氨酸 PASP 为自制; 硼酸、硼砂、氯化钠均为国药集团化学试剂有限公司生产, 溶液均由去离子水配制。

1.2 实验仪器

PRAC M273 恒电位仪, PRAC 5208EC 锁定放大器, 1000 W 氙灯 (上海八一电影机械厂), WDG-1A 强光单色仪 (四平市光学仪器厂), ND-4 斩光器 (南京大学微弱信号检测技术开发中心), LM20A-200 X-Y 记录仪 (上海大华仪表厂), 单色光强度经校定的硅光二极管测量不超过 $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 单色光波长 420 nm, 斩光频率 39 Hz, 交流阻抗测量使用 PARC M398 系统。

1.3 实验方法

光电化学与交流阻抗测量在三电极体系中进行: 工作电极为环氧树脂固封的纯铜, 面积约 0.25 cm^2 , 电极经 3[#]~6[#] 金相砂纸逐级抛光后用去离子水、无水乙醇和去离子水依次冲洗干净, 测量前电极在电解液中于 -1.10 V 电位下阴极极化

10 min, 辅助电极和参比电极分别为 Pt 电极和饱和甘汞电极, 工作电极和饱和甘汞电极分置两室, 两室间用盐桥连接。

基底溶液为硼酸-硼砂缓冲液 ($0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$, $\text{pH}=9.2$)。交流阻抗测量频率范围为 $0.05 \sim 10000 \text{ Hz}$, 交流激励信号峰值为 5 mV 。光电扫描起始电位为 -0.6 V , 向阳极扫描至 $+0.6 \text{ V}$ 再向阴极扫描至 -1.0 V , 扫描速度 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。本文所示电位均相对于饱和甘汞电极。

2 结果与讨论

2.1 硼酸-硼砂缓冲溶液中 PASP 缓蚀机理的光电化学

图 1 为 Cu 在硼酸-硼砂缓冲溶液中, 添加不同浓度 PASP 的电流 i 对电位 ϕ 图。电位在正扫过程中出现的氧化电流峰 A1 对应于 Cu 氧化为 Cu(I) (其中包括电极表面 Cu_2O 膜的生成以及 Cu 通过 Cu_2O 膜的阳极溶解), A2 对应于 Cu(I) 进一步氧化为 Cu(II); 负扫过程中出现的还原电流峰 C1 对应于 Cu(II) 还原为 Cu(I), C2 对应为 Cu(I) 还原为 $\text{Cu}^{[11-12]}$ 。曲线 1、2、3、4 分别对应聚天冬氨酸的浓度为 0、0.5、1、3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。随着 PASP 浓度从 0 逐渐增大到 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, A1 峰和 A2 峰逐渐减小, 说明 Cu 被氧化为 Cu(I) 和 Cu(I) 被氧化为 Cu(II) 的反应都被抑制了。电位负扫过程中, 各曲线变化不明显。曲线 5 对应 PASP 浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 曲线 5 与曲线 4 基本重合。

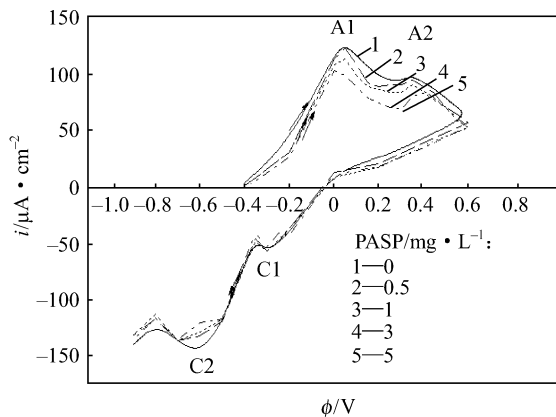


图 1 Cu 在硼酸-硼砂缓冲溶液中添加不同浓度 PASP 的电流 i 对电位 ϕ 图

Fig. 1 i - ϕ curves for copper in borax-buffer solution with different concentrations of PASP

图2为Cu在硼酸-硼砂缓冲溶液中, 添加不同浓度PASP的光电流 i_{ph} 对电位 ϕ 图。曲线1、2、3、4、5分别对应PASP的浓度为0、0.5、1、3、5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Cu电极光电流-电位曲线, 光电流均呈p-型(表现为光电流为负值), 光响应均由铜表面的 Cu_2O 膜产生, CuO 对光电流响应无贡献; 铜的耐腐蚀性能主要取决于铜表面的 Cu_2O 层, Cu_2O 层越厚, 产生的光电流就越大, 铜的耐腐蚀性能就越好^[11-12]。

图2中曲线1, 电位从-0.6 V正向扫描, 此时有很小的光电流约为 $-1 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 说明铜电极在极化后表面仍有少量的 Cu_2O 。电位正扫至-0.24 V时由于Cu表面开始生成 Cu_2O , 光电流 i_{ph} 开始增大, 随着 Cu_2O 量的增加 i_{ph} 逐渐增大, 至电位正扫到0左右时 i_{ph} 明显增大约为 $-15 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$; 电位继续正扫时, Cu_2O 进一步被氧化为 CuO 致使 i_{ph} 随电位正移而减小, 正扫至电位约为0.25 V时 Cu_2O 完全氧化为 CuO , 所以 i_{ph} 减为0。电位负向扫描过程中, 当电位到0左右时 CuO 开始被还原为 Cu_2O , i_{ph} 开始增大, 电位至-0.5 V时光电流出现最大值(记为 $i_{ph,max}$), $i_{ph,max}$ 为 $32 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 这说明了该电位下电极表面的 Cu_2O 膜最厚; 随着电位继续负扫, Cu_2O 逐渐被还原为Cu, 光电流开始下降, 电位至-1.0 V时光电流下降至约为 $-5 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 这说明了此电位下电极表面存在的 Cu_2O 已经很少了。电位正扫过程中, 溶液中氧的存在使 Cu_2O 容易被氧化成 CuO , Cu_2O 的积累较少, 所以光电流比负扫过程中小。

图2中曲线2、3、4, 添加PASP浓度为0.5、1、3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 电位正扫过程中, 光电流变化不明显。在电位负扫过程中, $i_{ph,max}$ 的出现电位逐渐负移, 分别为-0.54、-0.61、-0.64 V; $i_{ph,max}$ 逐渐增大, 分别为-44、-82、-102 $\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2}$; 同时, p-型光电流存在的电位范围也更宽; 当电位负扫至-1.0 V时的光电流逐渐增大, 分别为-8、-12、-14 $\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。这说明了加入PASP后, 电极表面的 Cu_2O 膜厚度随PASP添加量的增大而增大, 即使在低电位下, 电极表面的 Cu_2O 膜也增厚了。曲线5的PASP浓度为5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 与曲线4基本重合, $i_{ph,max}$ 略有减小为 $-100 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 说明在聚天冬氨酸浓度为3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 继续增大其浓度, 对电极表面的 Cu_2O 膜影响不大, 这可能是由缓蚀剂的浓度极值现象所造成^[16]。光电化学

研究表明, 在硼酸-硼砂缓冲溶液中聚天冬氨酸浓度为3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Cu_2O 膜的p-型光电流最大, 缓蚀性能最好。

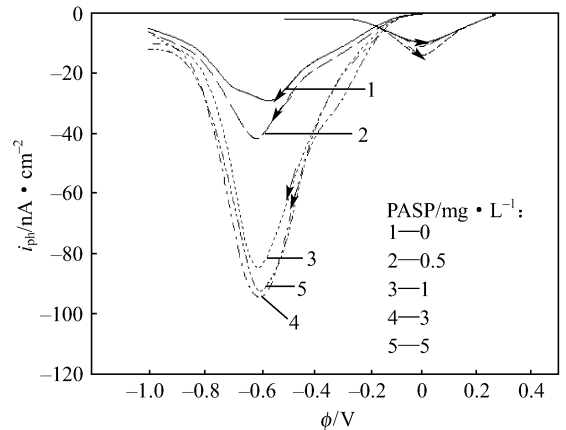
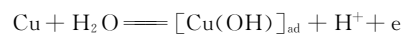


图2 Cu在硼酸-硼砂缓冲溶液中添加不同浓度PASP的光电流 i_{ph} 对电位 ϕ 图

Fig. 2 $i_{ph}-\phi$ curves for copper in borax-buffer solution with different concentrations of PASP

图3为Cu电极在硼酸-硼砂缓冲液中, 分别添加0、0.5、1、3、5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的PASP浸泡4 h后的交流阻抗Nyquist图, 各阻抗谱线均呈一半弧形, 弦长表征该铜电极在低频($f=0.05 \text{ Hz}$)时阻抗模值 $|Z|$, $|Z|$ 越大, 耐蚀效果越好^[17]。未添加PASP时 $|Z|$ 值最小, 为12.31 k Ω 。加入PASP浓度为0.5、1、3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $|Z|$ 值随浓度的增加而逐渐增大, 分别为13.95、16.73、19.42 k Ω , 这说明了此时铜的耐蚀性逐渐提高; 继续增加PASP浓度至5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $|Z|$ 比PASP浓度为3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时有所减小, 为18.88 k Ω , 耐蚀性较为降低。交流阻抗测试结果表明PASP浓度为3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对铜的缓蚀性能最好, 这与光电化学测试结果相一致。

在溶液中铜的阳极反应包括以下步骤^[18]: 单电子放电吸附络合物的形成



PASP属于吸附膜型缓蚀剂, 能够通过极性基团 COO^- 在金属表面形成吸附^[4]



由于PASP在铜电极表面形成吸附膜, 保护了 Cu_2O 膜, 并且聚天冬氨酸的非极性基团远离金属表面, 定向排列组成疏水膜阻碍水及溶解氧向金属扩散, 从而隔离了金属与溶液, 达到了缓蚀的作

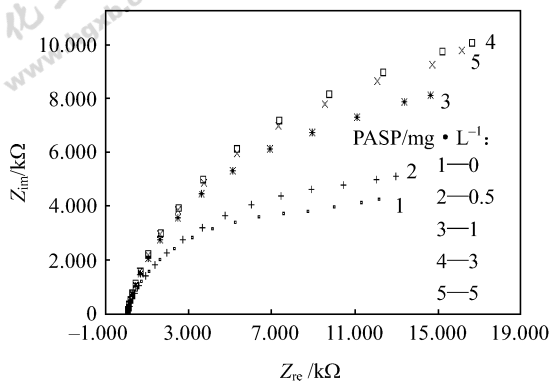


图 3 铜在不同浓度 PASP 的硼酸-硼砂缓冲溶液的 Nyquist 图

Fig. 3 Nyquist plots for copper electrodes in borax-buffer solution with different concentrations of PASP

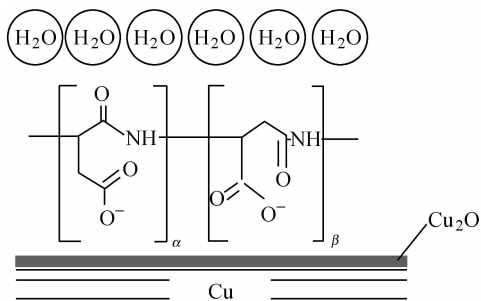


图 4 PASP 在铜表面吸附示意图

Fig. 4 Sketch of adsorption for PASP on Cu

用。图 4 为 PASP 吸附示意图。

2.2 Cl⁻对 PASP 缓蚀作用的影响

溶液中存在的 Cl⁻会对缓蚀剂的缓蚀效果产生影响。图 5 是 Cu 电极在硼酸-硼砂缓冲溶液中, PASP 浓度为 3 mg · L⁻¹时, 添加不同浓度 Cl⁻的光电流 i_{ph} 对电位 ϕ 图。曲线 1、2、3、4 分别对应了未添加与添加了 5、15、40 mg · L⁻¹ 的 NaCl。在电位正扫过程中, 光电流变化不明显; 在电位负扫过程中, 随着 NaCl 浓度的增大, $i_{ph,max}$ 的出现电位逐渐正移, 分别为 -0.62、-0.60、-0.57 V; $i_{ph,max}$ 逐渐减小, 分别为 -84、-65、-48 nA · cm⁻², p-型光电流存在的电位区间也变窄了, 当 NaCl 浓度为 15 mg · L⁻¹时, 电位在 -1.0 V 下的光电流已经接近 0, 而当 NaCl 浓度为 40 mg · L⁻¹时, 电位在 -0.8 V 下的光电流已经下降为 0 了。

Cl⁻是一种侵蚀性较强的离子, 在溶液中与铜发生以下反应

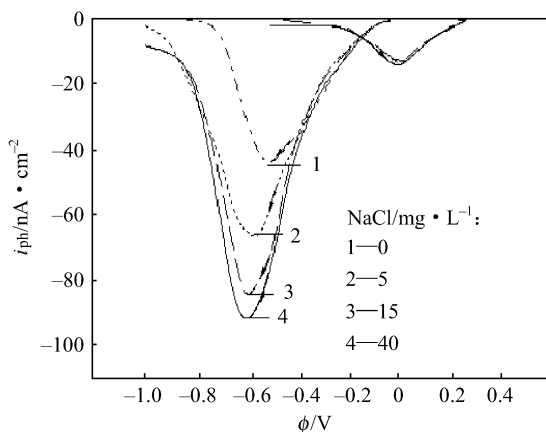
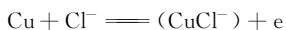


图 5 Cu 在硼酸-硼砂缓冲溶液中 PASP 浓度为 3 mg · L⁻¹时添加不同浓度 NaCl 的光电流 i_{ph} 对电位 ϕ 图

Fig. 5 $i_{ph}-\phi$ curves for copper in borax-buffer solution with 3 mg · L⁻¹ PASP and different concentrations of NaCl

Cl⁻与 PASP 在 Cu 电极表面形成了竞争吸附, NaCl 浓度的增大抑制了 PASP 在 Cu 电极表面的吸附, 使原来比较致密完整的 PASP 吸附膜被破坏了, 从而使 Cu₂O 膜暴露于溶液受到侵蚀, p-型光电流的减小说明了 Cu₂O 膜厚度减小了, 此时铜的腐蚀加剧了。

图 6 为 Cu 电极在硼酸-硼砂缓冲溶液中, PASP 浓度为 3 mg · L⁻¹时, 添加不同浓度 Cl⁻后浸泡 4 h 后的交流阻抗 Nyquist 图。曲线 1、2、3、4 分别为未添加 NaCl 与添加了 5、15、40 mg · L⁻¹ 的 NaCl。当添加了 5、15、40 mg · L⁻¹ 的 NaCl 后, Nyquist 图中相应的弦长逐渐减小,

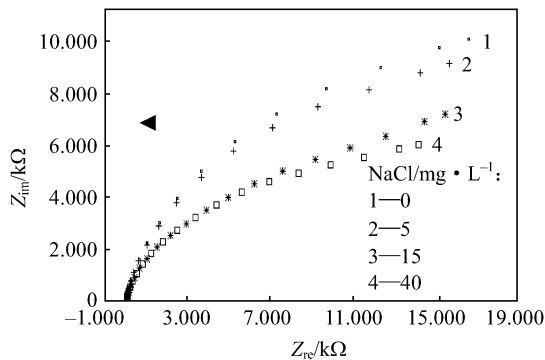


图 6 Cu 在硼酸-硼砂缓冲溶液中 PASP 浓度为 3 mg · L⁻¹时添加不同浓度 NaCl 的 Nyquist 图

Fig. 6 Nyquist plots for copper electrodes in borax-buffer solution with 3 mg · L⁻¹ PASP and different concentrations of NaCl

|Z|值随 NaCl 浓度的增加而逐渐减小: 从未添加 Cl⁻ 时的 19.42 kΩ 逐渐减小为 18.88、17.06、15.39 kΩ。由此可见, 由于 Cl⁻ 的存在, PASP 的缓蚀性能逐渐降低了, 铜的腐蚀逐渐加剧, 这与光电化学测试结果一致。

3 结 论

(1) 铜在硼酸-硼砂缓冲溶液 (pH=9.2) 中, 表面的 Cu₂O 膜显 p-型光响应。添加适量缓蚀剂 PASP 后, 增大了 Cu₂O 膜的厚度, 体现在电位在负向扫描过程中 Cu₂O 膜的 p-型光电流明显增大。当聚天冬氨酸浓度为 3 mg · L⁻¹ 时, Cu₂O 膜的 p-型光电流最大, 缓蚀性能最好。

(2) Cl⁻ 的存在会与 PASP 在 Cu 电极表面形成竞争吸附, 破坏 PASP 在 Cu 电极表面成膜, 使 Cu₂O 膜暴露而受到侵蚀, 导致了 PASP 的缓蚀性能变差。

References

- [1] Ross R J, Low K C, Shannon J E. Polyaspartate scale inhibitors biodegradable alternative to polyacrylates. *Materials Performance*, 1997, **2**: 53-57
- [2] Low K C, Kosman L P. Synthetic polyaspartic acid and its uses. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1993, **69**: 253-258
- [3] Huo Yuning (霍宇凝), Zhao Yan (赵岩), Lu Zhu (陆柱). Research on scale inhibition of combination of polyaspartic acid and oxidized starch. *Journal of East China University of Science and Technology* (华东理工大学学报), 2001, **27** (4): 385-389
- [4] Zhu Zhiliang (朱志良), Yuan Lili (袁莉莉), Gao Junying (郜俊影). SERS study on the corrosion inhibition of polyaspartic acid. *Chinese Journal of Applied Chemistry* (应用化学): 2004, **21** (9): 6-7
- [5] Xu Qunjie (徐群杰), Wang Wei (王伟), Zhou Guoding (周国定). Corrosion-inhibition of copper in 3% NaCl solution by complex inhibitors of polyaspartic acid and sodium tungstate. *Journal of Materials Protection* (材料保护), 2006, **39** (7): 51-54
- [6] Xu Qunjie, Zhou Guoding. Electrochemical studies of polyaspartic acid and sodium tungstate as corrosion inhibitors for brass and Cu30Ni alloy in simulated cooled water solution. *J. Anti-corrosion Materials and Methods*, 2006, **53** (4): 207-211
- [7] Xu Qunjie (徐群杰), Zhou Guoding (周国定), Lu Zhu (陆柱). Complex PASP and sodium tungstate as inhibitors for B10 corrosion in simulated water. *Fine Chemicals* (精细化工), 2006, **23** (3): 290-293
- [8] Li J, Peter L M. Surface recombination at semiconductor electrodes (III): Steady-state and intensity modulated photocurrent response. *J. Electroanal. Chem.*, 1985, **193**: 27
- [9] Li J, Peter L M. Surface recombination at semiconductor electrodes (IV): Steady-state and intensity modulated photocurrents at n-GaAs electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, **199**: 1
- [10] Zhou Guoding (周国定), Kamkin A N, Liao Qiangqiang (廖强强). Photoelectrochemical study of copper-nickel and copper-cobalt electrodes in alkaline solution. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2001, **17** (7): 614-618
- [11] Xu Qunjie (徐群杰), Zhou Guoding (周国定). A study of the inhibition behavior for copper corrosion by photoelectrochemical methods. *Transaction of Nonferrous Society of China*, 2003, **13** (5): 1226-1230
- [12] Xu Qunjie, Zhou Guoding. Photoelectrochemical comparative study of inhibiting action of BTA-type inhibitors on copper. *Acta Energaie Solaris Sinica* (太阳能学报), 2005, **26** (5): 665-670
- [13] Kamkin A N, Davydov A D, Zhou G D. Investigation of anodic oxide films on Cu-Ni alloys. *Russ. J. Electrochem.*, 1999, **35** (5): 531-539
- [14] Modestov A D, Zhou G D, Ge H H. A study of copper electrode behavior in alkaline solutions containing benzotriazole-type inhibitors by the photocurrent response method and intensity modulated photocurrent spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **375**: 293-299
- [15] Liu X Y, Zhou G D, Yang M Z. A simple method for monitoring the inhibition of copper corrosion based on photopotential measurements. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **361**: 265-267
- [16] Wang Jia (王佳), Cao Chunan (曹楚南). Anodic desorption of inhibitors (IV): Inhibitor-concentration-dependent extreme behavior. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection* (中国腐蚀与防护学报), 1996, **16** (1): 15-19
- [17] Zhou G D, Ma Z C, Tong R T. Corrosion inhibition of copper with benzotriazole in a 3% NaCl solution. *J. Bulletin of Electrochemistry*, 1991, **7** (2): 60-65
- [18] Cicileo G P, Rosales B M, Verela F E. Comparative study of organic inhibitors of copper corrosion. *Corrosion Science*, 1999, **41** (7): 1359-1375