

铜在 3.5% NaCl 中阳极溶解过程的研究

唐永明, 曹斌, 杨文忠, 尹晓爽, 俞斌, 王锦堂

南京工业大学 理学院, 南京 210009

摘要:采用伏安法研究了铜在 3.5% NaCl 溶液中的阳极溶解过程, 并采用 SEM 和 EDS 对表面产物进行了分析. 结果表明, 铜电极阳极溶解的产物为 CuCl; 在阳极溶解过程中可生成吸附态的 CuCl_{ads} , 电极反应受扩散过程控制, 同时电荷传递也影响电极反应的速度; 在静态电极和高电位扫描速度条件下, 线性电势扫描曲线上出现第二个阳极峰, 并且此阳极过程受扩散控制.

关键词:铜; 伏安法; 阳极溶解; NaCl

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2007)05-0342-03

STUDY ON ANODIC DISSOLUTION OF COPPER IN 3.5% NaCl

TANG Yong-ming, CAO Bin, Yang Wen-zhong, YIN Xiao-shuang, Yu Bin, Wang Jin-tang

College of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing, 210009

Abstract: The anodic dissolution process of copper has been investigated in 3.5% NaCl solution with voltammetric method. The surface products are analyzed by SEM and EDS. It is found that the products of the copper electrode is CuCl, and absorbed CuCl_{ads} has been found in this process, and the electrode reaction is determined by diffusion step; while the electrode is static and the potential sweeping rate is high, the second anodic peak appears on the voltammetric curve, and the electrode reaction is determined also by diffusion step

Keywords: copper; voltammetric method; anodic dissolution; NaCl

铜及铜合金具有良好的强度、机械加工性能、导电性、导热性、耐腐蚀性等特点, 被广泛用于海水中^[1]. 因此, 研究铜及其合金在海水中的腐蚀行为便显得尤为重要^[2-4]. 对于铜及其合金在海水中的腐蚀机理、电化学行为等已进行了很多研究^[3,5,6], 但对于铜在海水中的溶解机制仍然存在着许多不同的看法^[6].

本文采用伏安法结合表面分析手段研究了铜在 3.5% NaCl 溶液中的阳极溶解过程, 讨论了其溶解机理.

1 实验方法

工作电极为直径 2.6 mm 的紫铜, 除工作面外其余部分用环氧树脂密封. 工作电极用 2000 目的金相砂纸打磨, 放入 KH-100B 超声波清洗仪用去离子水洗涤 5 min, 冲洗后用乙醇脱脂, 用去离子水再次冲洗.

溶液体系为 3.5% NaCl 溶液, 用分析纯试剂(110℃烘 24 h)及去离子水配制.

伏安扫描实验. 电化学测试采用 CHI660B 电化学工作

站和 ATA-1B 旋转圆盘电极. 实验采用三电极体系, 铂电极为辅助电极, Ag/AgCl 电极为参比电极. 电位扫描范围为 -0.6 V ~ 0.6 V. 实验开始前通纯氮除氧 0.5 h, 并在扫描起始电位下对电极预处理 180 s 以去除表面氧化物. 实验温度为室温(25℃).

表面分析. 表面分析采用 JEOL JSM5900 型扫描电子显微镜.

2 结果与讨论

2.1 静态下铜阳极溶解行为

在静态下的线性电势扫描曲线如图 1 所示: 铜电极在 0.04 V(A1) 和 0.24 V(A2) 出现阳极峰, 扫描电位超过 0.24 V 后电极进入钝态, 说明在电位超过 0.24 V 后电极表面生成了能够使电极进入钝态的产物.

将铜电极保持在电位为 0.04 V 和 0.24 V 处, 阳极极化 16 min 后进行 SEM 分析, 如图 2 所示. 在 0.04 V 极化后的电极表面可以发现有不规则的片层多孔腐蚀产物, 片状物较大且不连续, 从 EDS 谱上得到表面孔隙处部分只含有铜元素, 而片状结构的物质则含有 Cu 和 Cl 两种元素. 也就是说, 在此电位下, 电极表面开始生成含有氯化物的铜盐, 但并没有完全覆盖电极表面, 随着电位的增大, 铜的溶解过程将继续

收稿日期: 2006-07-26 初稿; 2006-11-07 修改稿

作者简介: 唐永明(1976-), 男, 硕士, 讲师, 从事电化学研究.

Tel: 025-83587442 E-mail: tangym@njut.edu.cn

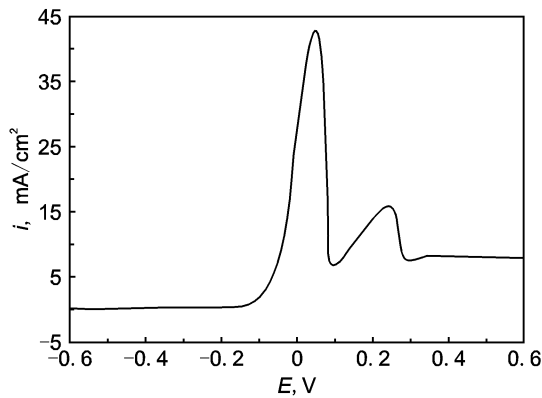


Fig. 1 Voltammetric curve of copper in 3.5% NaCl solution in static state, with potential sweeping rate $v = 10 \text{ mV/s}$

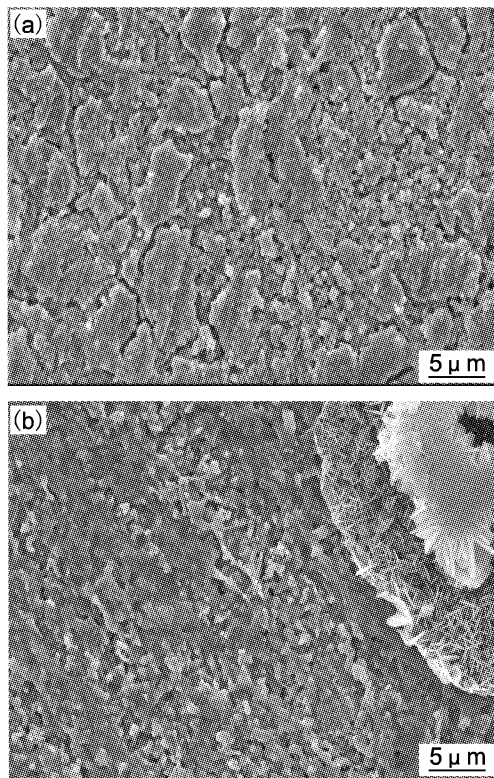


Fig. 2 SEM micrographs of copper held at 0.04 V and 0.24 V

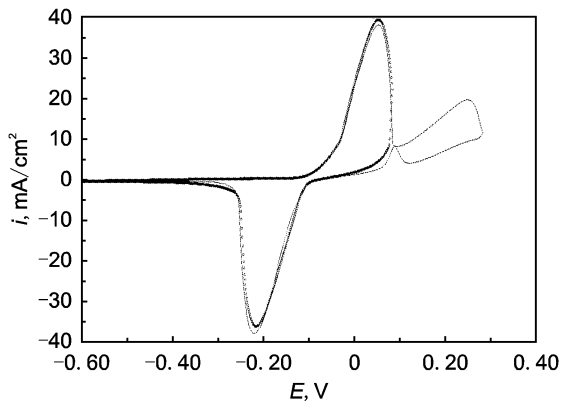
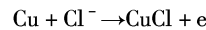


Fig. 3 Cyclic voltammetric curves of copper in 3.5% NaCl solution in static state with potential sweeping rate $v = 10 \text{ mV/s}$

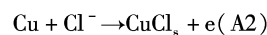
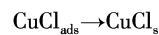
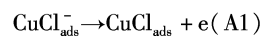
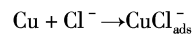
进行.而在 0.2 V 极化后的电极表面上形成了颗粒较小且连续的腐蚀产物层,EDS 分析仍发现仅为 Cu 和 Cl 元素.同时,电极表面出现少量针状晶体,并且整齐排列成簇,晶体簇的 Cu:Cl 原子比约为 1:1,可以判断是 CuCl 晶体.因此可以认为铜电极在两个阳极峰电位下生成的腐蚀产物均为亚铜的氯化物,这也可通过下面的循环伏安实验验证.

由图 3 分别从阳极峰 A1 和 A2 回扫得到的循环伏安曲线可以看出,阴极峰的位置、大小几乎相同,可判断在阳极峰 A1 和 A2 下得到的 Cu 的化合物的价态一致,同 SEM 和 EDS 得出的结果相吻合.因此,铜的阳极溶解过程可用下式表示:



在循环伏安曲线上,阴极峰和阳极峰电势差值为 270 mV 远大于 56 mV,因此上述阳极溶解是不可逆反应.

但是,在电位扫描曲线上出现两个阳极峰,这说明 CuCl 的形成过程中存在表面吸附态,即 Cl^- 首先吸附在电极表面然后发生电化学反应,而电极反应的产物也可吸附在电极表面,导致在 A1 峰电位下发生两种吸附态之间的电极反应,而在 A2 峰电位下则发生无吸附态的电极反应^[7],结合 SEM 分析结果,可以写出如下电极过程,



2.2 转速对铜电极伏安行为的影响

在不同转速的电势扫描曲线(图 4)上只出现一个阳极峰,说明在动态下 Cl^- 可以迅速扩散到电极表面,发生 $\text{Cu} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_{\text{ads}} + \text{e}$,生成的 CuCl_{ads} 覆盖在整个电极表面,使 $\text{Cu} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_s + \text{e}$ 无法发生.将阳极峰电流做 $i_p^{-1} - \omega^{-1/2}$ 图,发现 i_p^{-1} 与 $\omega^{-1/2}$ 呈很好的线性关系,符合 Koutecký-Levich 方程:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62nFAD_o^{2/3}\omega^{1/2}r^{-1/6}C_o^*}$$

因此,扩散过程是该电极反应的控制步骤,但 $i_p^{-1} - \omega^{-1/2}$ 直线外推不经过原点,说明电荷传递过程也影响电极反应的速度.

2.3 电位扫描速度对铜电极伏安行为的影响

图 5 为不同扫描速度下铜的伏安曲线以及 $E_p - \lg v$, $i_{p2} - v^{1/2}$ 曲线.在扫描速度为 0.001 V/s 时,电位扫描曲线上只在 -0.08 V 出现一个阳极峰,随着扫描速度的增大,电位扫描曲线上出现了第二个阳极峰.这是由于在扫描速度较低时,生成的 CuCl_{ads} 可以覆盖在整个电极表面并转化为 CuCl_s ,而在高速扫描时, CuCl_{ads} 来不及覆盖整个电极表面,裸露的电极表面在更正的电位下被阳极氧化生成 CuCl_s ,这与前述的电极过程一致.在电位扫描曲线上阳极峰电流随扫描速度的增大而增大,对第一个阳极峰做峰电势与扫描速度对数 $\lg v$ 的关系曲线,如图 5 结果表明峰电势 E_p 和 $\lg v$ 呈线性关系,由斜率可求得电极反应的传递系数 $\alpha = 0.509$.

对于第二个阳极峰作 $i_{p2} - v^{1/2}$ 图,其结果表明: i_{p2} 与 $v^{1/2}$ 呈线性关系,这证明第二峰的阳极溶解过程(A2)受扩散过

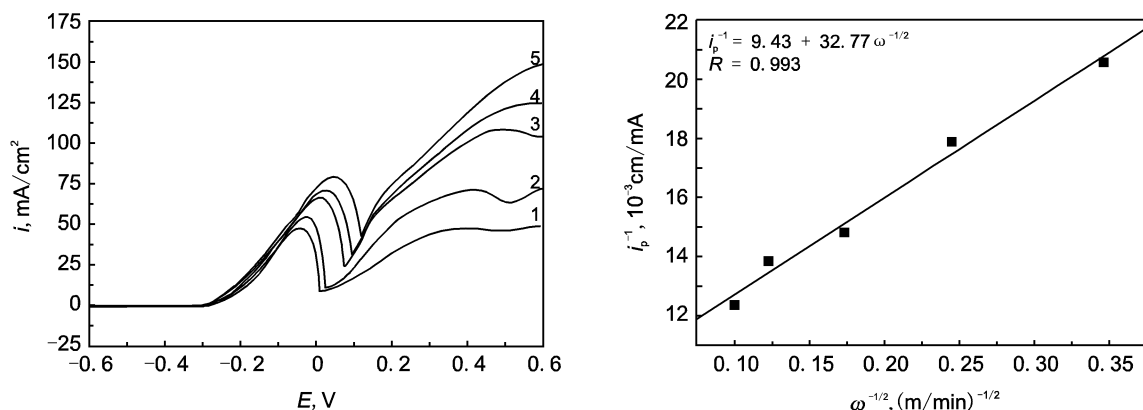


Fig. 4 Voltammetric curves of copper in 3.5% NaCl solution at different rotating speed, $v = 10 \text{ mV/s}$ (1. 7.85 m/min, 2. 15.70 m/min, 3. 47.10 m/min, 4. 62.80 m/min, 5. 94.20 m/min) and $i_p^{-1} - \omega^{-1/2}$ at the first current apex

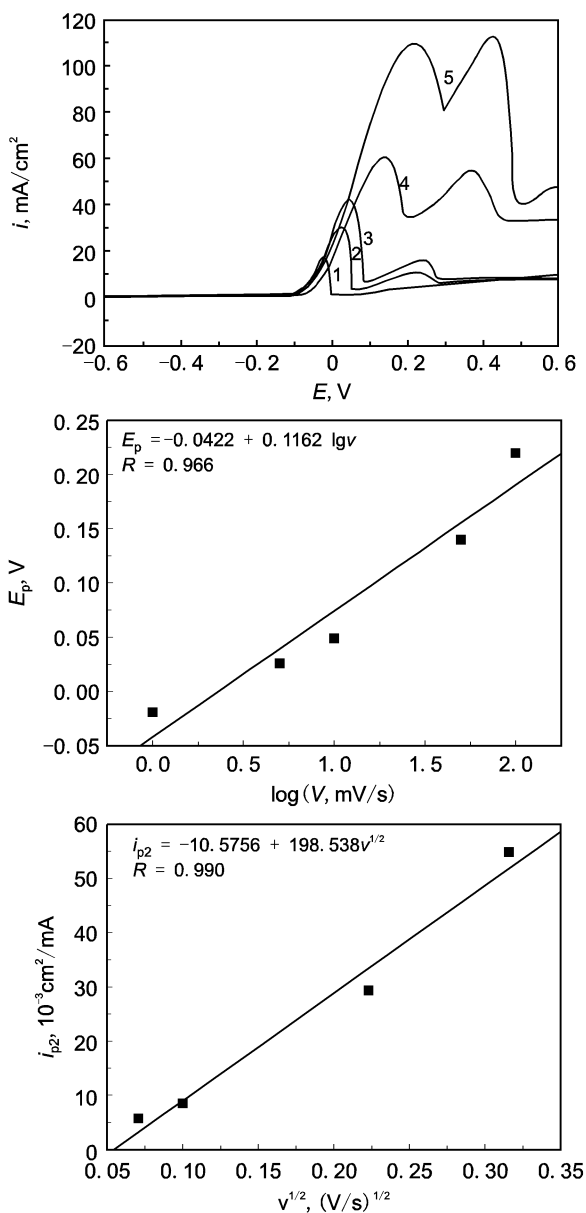


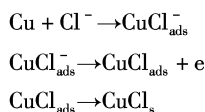
Fig. 5 Voltammetric curves of copper in 3.5% NaCl solution at different potential sweeping rate, $E_p - \lg v$ and $i_{p2} - v^{1/2}$ curves (1. 1 mV/s, 2. 5 mV/s, 3. 10 mV/s, 4. 50 mV/s, 5. 100 mV/s)

程的控制。

3 结论

1. 在 3.5% NaCl 溶液中,铜电极阳极电位扫描曲线在低扫描速度下出现一个阳极峰,增大扫描速度出现两个阳极峰,溶解生成的产物为 CuCl。

2. 在较低电位扫描速度下,铜阳极溶解的过程可以表示为:



该电极反应的传递系数为 0.509,电极过程由扩散过程控制,但电荷传递过程也影响电极反应的速度。

3. 在高电位扫描速度下,铜的阳极溶解过程还包括 $\text{Cu} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_s + \text{e}$,该电极反应由扩散过程控制。

参考文献:

- [1] 赵月红,林乐耘,崔大为.铜及铜合金在我国实海海域暴露 16 年局部腐蚀规律[J].腐蚀科学与防护技术,2003.15(5):266.
- [2] Crousier J, Pardessus L, Crousier J P. Voltammetry study of copper in chloride solution[J]. Electrochim. Acta., 1988.33(8):1039.
- [3] Benedetti A V, Sumodjo P T A, Nobe K, et al. Electrochemical studies of copper, copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: impedance results in 0.5 M NaCl[J]. Electrochim. Acta., 1995.16(40):2657.
- [4] Kear G, Barker B D, Walsh F C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media-A critical review[J]. Corrosion science, 2004.46(1):109.
- [5] 林乐耘,徐杰,赵月红.国产 B10 铜镍合金海水腐蚀行为研究[J].中国腐蚀与防护学报,2000.20(6):361.
- [6] Zhu X L, Lei T Q. Characteristics and formation of corrosion product films of 70 Cu~30 Ni alloy in seawater[J]. Corrosion Science, 2002.44(1):67.
- [7] 查全性.电极过程动力学导论([M].第三版).北京:科学出版社,2002.196.