

[文章编号] 1004-0609(2001)05-0925-05

苯并三氮唑和 5-羧基苯并三氮唑对 铜缓蚀作用的光电化学比较^①

徐群杰¹, 周国定¹, 陆柱²

(1. 上海电力学院 电化学研究室, 国家电力公司热力设备腐蚀与防护重点实验室, 上海 200090;

2. 华东理工大学 防腐蚀中心, 上海 200237)

[摘要] 采用光电化学方法和交流阻抗方法对不同浓度的 BTA(苯并三氮唑)和 5CBTA(5-羧基苯并三氮唑)在硼砂缓冲溶液(pH 9.2)中对铜电极的缓蚀性能作了比较研究。研究发现两者对铜的缓蚀作用机理不同。一定浓度的 BTA 能使电极表面 Cu_2O 膜的结构改变, 在电位正向扫描过程中铜电极光响应由 p 型转化为 n 型, 并可依此判断缓蚀剂的缓蚀性能, n 型光响应越大, 缓蚀剂的缓蚀性能越好; 而 5CBTA 能使电极表面的 Cu_2O 膜增多, 在电位负向扫描过程中阴极光电流密度明显增大, 并可据此判断缓蚀剂的缓蚀性能, 阴极光电流密度愈大, 缓蚀效果越好。同时这两种缓蚀剂均可用 φ_V 和某一较负电位下的阴极光电流密度 J_{ph} 的大小来判断缓蚀剂的缓蚀性能, φ_V 和 J_{ph} 越负, 缓蚀性能越好。交流阻抗方法的结果和光电化学的结果相一致。

[关键词] 苯并三氮唑; 5-羧基苯并三氮唑; 铜电极; 光电化学; 交流阻抗

[中图分类号] TG 174.42

[文献标识码] A

苯并三氮唑(BTA)是一种应用极为普遍的铜缓蚀剂^[1]。但由于其应用有时受到一些限制, 人们希望能找到更有效且适合于特定介质的缓蚀剂。日本北海道大学与我们合作开发和研究了一系列新型缓蚀剂, 主要是 BTA 的衍生物。我们曾用交流阻抗技术、激光扫描微区光电化学显微技术和表面增强拉曼光谱技术对这些缓蚀剂进行了研究^[2~6]。光电化学方法也是研究缓蚀剂的性能和缓蚀机理的有效方法^[7~13]。我们应用此方法研究了铜电极的腐蚀和缓蚀机理, 发现当溶液中存在一定量的 BTA 时, 由于 BTA 的作用电极表面 Cu_2O 膜中共存着 p 型和 n 型区域, 电位正移和斩光器频率增加, 导致电极显示 n 型光响应^[13]。我们提出 φ_V 是铜电极表面 Cu_2O 完全还原为 Cu 的电位, 它反映了铜电极上缓蚀剂形成的膜与 Cu_2O 层之间的结合力。Cu(I) BTA 膜的主要作用是保持 Cu_2O 层的稳定, 阻挠 Cu_2O 层受其它阴离子的侵蚀, 而铜的耐腐蚀性主要取决于铜表面的 Cu_2O 层^[8, 9]。本文作者采用光电化学方法和交流阻抗方法对 BTA 和 5CBTA 对铜电极在硼砂硼酸缓冲溶液中(pH 9.2)的缓蚀性能和缓蚀机理进行比较研究。

1 实验

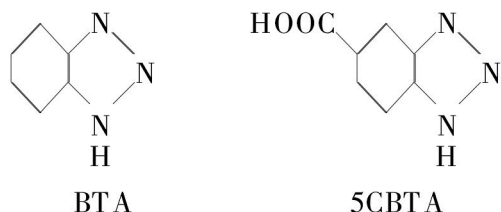
测量在三电极体系中进行, 为避免 Cl^- 干扰, 采用双液接饱和甘汞电极作为参比电极, Pt 电极为辅助电极。纯度为 99.9% 的铜用环氧树脂固封后制成工作电极, 工作电极面积为 0.4 cm^2 , 经 0[#] ~ 6[#] 金相砂纸(上海砂纸厂)逐级打磨后, 用去离子水、乙醇、去离子水依次冲洗干净。基底溶液为硼砂缓冲溶液(pH 9.2), 测量温度为 20 °C。实验用的溶液均用分析纯试剂和去离子水配制。文中引用的电位均相对于饱和甘汞电极。在电位开始扫描前, 将处理好的电极先在 -1.1 V 下阴极极化 5 min。每次实验电极均为新鲜的铜表面。

光电化学测量使用 PARC M273 恒电位仪、PARC 5208 EC 锁定放大器、ND-4 斩光器(南京大学微弱信号检测技术开发研究中心)、WDG-1A 强光单色仪(四平市光学仪器厂)、1000 W 氙灯(上海八一电影机械厂)、LZ3-204 X-Y 记录仪(上海自动化仪表二厂)。单色光波长为 420 nm, 单色光强度经校定的硅光二极管测量不超过 200 W/m^2 , 斩光器频率为 39 Hz。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(29876008); 上海市自然科学基金资助项目; 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室资助项目 [收稿日期] 2000-09-29; [修订日期] 2001-03-02 [作者简介] 徐群杰(1969-), 男, 博士。

交流阻抗测量使用 PARC M398 软件系统, 测量频率范围为 100 kHz~ 0.05 Hz, 交流激励信号峰值为 5 mV。

所使用的缓蚀剂 BTA(苯并三氮唑)由日本株式会社工业社提供, 5CBTA(5-羧基苯并三氮唑)是由日本 Johoku R&D 公司提供的保证试剂。其化学结构式如下:



2 结果与讨论

图 1(a) 和 (b) 所示分别为 Cu 电极在含硼砂缓冲溶液 (pH 9.2) 中电流密度 J 和光电流密度 J_{ph} 随电极电位 φ 变化关系曲线。曲线 1, 2, 3 分别对应于 BTA 浓度 0, 0.1 和 5 mg/L。图 1(a) 中曲线 1 的阳极电流峰 A_I 和 A_{II} 分别对应于铜电极氧化为 Cu_2O 以及进一步氧化为 CuO 的反应, C_{II} 和 C_I 分别对应于 CuO 还原为 Cu_2O 的反应以及 Cu_2O 还原为 Cu 的反应^[7, 10]。由图 1(b) 曲线 1 可见, 电位正向扫描过程中, 在 $-0.2 \sim -0.03$ V 范围, 随着电极表面 Cu_2O 的增加, 阴极光电流密度 J_{ph} 迅速增加; 电位在 $-0.03 \sim 0.22$ V 范围内时, 阴极光电流密度 J_{ph} 随电位正向扫描而下降, 在 0.22 V 时, J_{ph} 消失。 J_{ph} 的下降和消失与电极表面的 Cu_2O 逐渐转化为 CuO 有关。 CuO 虽是半导体, 禁带宽度 $E_g = 0.60$ V, 但由于其电阻率较低和复合速度较高, 所以图上显示不出由 CuO 引起的光电流响应。电位 -0.03 V 对应于电极表面的 CuO 生成^[11]。电位在负向扫描过程中 CuO 还原为 Cu_2O , 随着电极表面 Cu_2O 量的增加, 阴极光电流密度 J_{ph} 逐渐增大; -0.32 V 以后 J_{ph} 逐渐减小, 这是由于电极表面 Cu_2O 逐渐还原为 Cu ; -0.65 V 以后, 由于电极表面完全被 Cu 覆盖, J_{ph} 趋于 0。我们将电极表面 Cu_2O 完全还原为 Cu , 阴极光电流密度 $J_{ph} = 0$ 所对应的电位定义为 φ_V ^[8]。图 1(b) 中曲线 1 的 $\varphi_V = -0.65$ V。图 1(a) 和 (b) 中曲线 2 所示, 当溶液中含 0.1 mg/L BTA 时, 电位正向扫描过程中不仅电流峰 A_I 和 A_{II} 迅速下降, 而且光电流密度 J_{ph} 也下降。图 1(a) 和 (b) 中曲线 3 所示, 当 BTA 浓度为 5 mg/L, 电位正向扫时, A_I 和 A_{II} 进一步减小, J_{ph} 转变为阳极电流, 即电极光响应从 p 型转变为 n 型。

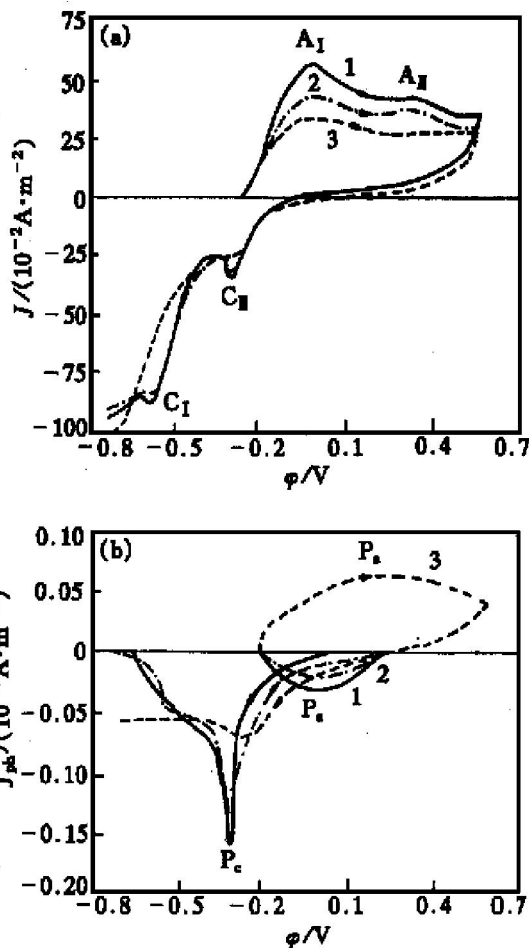


图 1 Cu 电极在含 BTA 缓冲溶液 (pH 9.2) 中电流密度 J (a) 和光电流密度 J_{ph} (b) 随电极电位 φ 的变化关系

Fig. 1 J vs φ (a) and J_{ph} vs φ (b) curves for copper electrode in buffer-borax solution with different concentration of BTA

(Scanning rate: 1 mV/s; modulation frequency: 39 Hz; irradiation wavelength: 420 nm)

1 — [BTA] = 0; 2 — [BTA] = 0.1 mg/L;
3 — [BTA] = 5 mg/L

继续增加 BTA 浓度, 可以观察到阳极光电流进一步增大。由于溶液中 BTA 达到一定浓度时, Cu 电极表面形成了比较致密的 $Cu/Cu_2O/Cu(I)BTA$ 膜, 阻挡了 O^{2-} 从溶液中进入 Cu_2O 晶格, 致使 Cu_2O 晶格中缺少 O^{2-} , Cu_2O 膜的 Cu^+ 和 O^{2-} 的比率不符合化学计量比, 从而在极化电位较正时, 显示 n 型半导体性质^[13]。

当溶液中含 0.1 mg/L BTA 时, 电位负向扫描到 -0.70 V 时, 阴极光电流密度 J_{ph} 仍未达到 0 ($J_{ph} = -50 \mu A/m^2$), 这表明电极表面的 Cu_2O 尚未还原为 Cu 。当 BTA 的浓度分别为 3 和 5 mg/L 时, 其对应的光电流密度 $|J_{ph}|$ 分别为 230 和 570 $\mu A/m^2$, 即 BTA 浓度越大, 其对应的 $|J_{ph}|$ 也越大。BTA 对铜的缓蚀作用是由于在 Cu 表面生成了 $Cu/Cu_2O/Cu(I)BTA$ 膜的结构, $Cu(I)BTA$ 膜的主要作用是

由于它和 Cu_2O 层具有很强的结合力, 使 Cu_2O 层变得更加稳定^[8]。 Φ_V 越负, 或者电位为 -0.70 V 时 $|J_{\text{ph}}|$ 越大, 则 Cu_2O 层的稳定性越大, 则 BTA 对铜的缓蚀作用越强, 因此可以用 Φ_V 和 $|J_{\text{ph}}|$ 来评价缓蚀剂的缓蚀性能。

图 2(a) 和 (b) 所示分别为 Cu 电极在含 5CBTA 的硼砂缓冲溶液 (pH 9.2) 中电流密度 J 和光电流密度 J_{ph} 随电极电位变化的关系曲线。曲线 1, 2, 3, 4 分别对应于 5CBTA 的浓度 0, 0.1, 3, 5 mg/L。

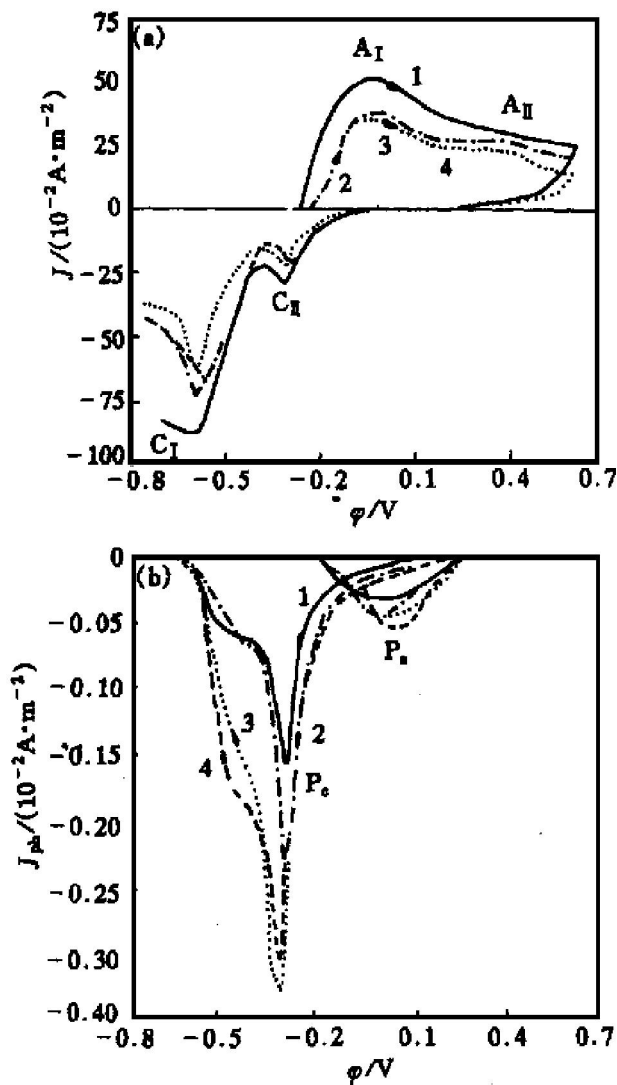


图 2 Cu 电极在含 5CBTA 缓冲溶液 (pH 9.2) 中电流密度 J (a) 和光电流密度 J_{ph} (b) 随电极电位 Φ 的变化关系

Fig. 2 J vs Φ (a) and J_{ph} vs Φ (b) curves for copper electrode in buffer-borax solution with different concentrations of 5CBTA

(Scanning rate: 1 mV/s; modulation frequency: 39 Hz; irradiation wavelength: 420 nm)

1—[5CBTA] = 0; 2—[5CBTA] = 0.1 mg/L;

3—[5CBTA] = 3 mg/L; 4—[5CBTA] = 5 mg/L

从图 2(b) 可发现, 当 5CBTA 浓度发生变化时, 铜电极光响应显示 p 型, 没有发生转型。随着

缓蚀剂浓度的增加, 电位正移时光电流略有增加, 而电位负移过程中光电流却随着缓蚀剂浓度的变化而明显改变。当 5CBTA 浓度为 0.1 mg/L 时, 其阴极光电流增大; 当 5CBTA 浓度为 3 mg/L 时, 其阴极光电流明显增大, 约为空白时的二倍多, 且 Φ_V 也发生负移, 约为 -0.67 V , 说明其缓蚀效果较好; 当继续增加 5CBTA 的浓度至 5 mg/L 时, 其阴极光电流密度要比浓度为 3 mg/L 时的略小, 但仍比空白的大许多, Φ_V 为 -0.67 V , 因而可说明该浓度下缓蚀剂仍具有缓蚀性, 但比浓度为 3 mg/L 时的略差, 该结果与交流阻抗结果相一致(见表 1)。

表 1 Cu 电极在含 BTA 和 5CBTA 的硼砂缓冲溶液 (pH 9.2) 中浸泡 4 h 后测得的 $|Z|_{0.1}$

Table 1 $|Z|_{0.1}$ values for copper electrode in buffer-borax solutions with BTA and 5CBTA after immersing 4 h

Inhibitor	Mass concentration/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$ Z _{0.1}/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$
BTA	0	35.07
	0.1	48.16
	3	125.6
5CBTA	5	148.7
	0	35.07
	0.1	37.88
	3	61.76
	5	48.36

比较图 1(b) 和图 2(b) 中的曲线发现, 在含 BTA 5 mg/L 的溶液中电位正移时铜电极的光响应由 p 型转变为 n 型; 而在含 5CBTA 5 mg/L 的溶液中光响应保持 p 型不变, 电位负移过程中光响应变化明显。对照交流阻抗研究结果(见表 1) 可见, 光电流密度愈大, 则缓蚀性能愈好, 这可能是由于光电流密度愈大的电极 Cu_2O 膜愈厚, 则该浓度下 5CBTA 的缓蚀性能愈好。同时从表 2 中的 Φ_V 值也可比较这两种不同种类缓蚀剂的缓蚀性能。 Φ_V 越负, 缓蚀效果越好。

同样, 当电位为 -0.70 V 时, 不同浓度的 5CBTA 所对应的 $|J_{\text{ph}}|$ 均为 0, 明显低于相同 BTA 浓度下的 $|J_{\text{ph}}|$, 因而在相同浓度下 5CBTA 的缓蚀性能没有 BTA 的好。

另外, 从图 1 和图 2 的比较分析发现, 5CBTA 和 BTA 对铜的缓蚀作用机理不同。前者对铜的缓蚀作用主要是由于缓蚀剂在电极表面形成的膜能促使 Cu_2O 膜不断增厚, 进而起到缓蚀作用; 体现在一定浓度的缓蚀剂作用下, 负向电位扫描过程中光响应明显增加, 缓蚀效果可用阴极光电流密度的大

表2 电极在含不同浓度 BTA 和 5CBTA 的硼砂-硼酸缓冲溶液(pH 9.2)中的 φ_V 值

Table 2 φ_V values of copper electrode at different BTA and 5CBTA concentrations in buffer-borax solutions

Inhibitor	Mass concentration/(mg·L ⁻¹)	φ_V /V
BTA	0	-0.65
	0.1	-0.72
	3	< -0.72
	5	< -0.72
5CBTA	0	-0.65
	0.1	-0.65
	3	-0.67
	5	-0.67

小来评定, 阴极光电流密度越大, 则缓蚀效果越好。这类缓蚀剂尚有 4CBTA, CBT-1, Na₂WO₄ 等^[14, 15]。后者对铜的作用主要是通过缓蚀剂在电极表面形成的聚合膜比较致密, 阻止了溶液中的 O²⁻ 进入到金属表面, 改变了铜表面的 Cu₂O 膜的化学计量比, 从而起到缓蚀作用; 体现在一定浓度的缓蚀剂作用下, 正向电位扫描过程中光响应由 p 型转变为 n 型, 缓蚀效果可用阳极光电流密度的大小来评定, 阳极光电流密度越大, 缓蚀效果越好。这类缓蚀剂尚有 CBTME, CBTBE 等^[15, 16]。

因不同浓度下 BTA 与 5CBTA 的阻抗谱属同一类型, 所以可以用 0.1 Hz 时的阻抗模值来比较阻抗 |Z|_{0.1} 大小, |Z|_{0.1} 越大, 缓蚀剂的缓蚀性能越好^[1]。表 1 为 Cu 电极在含 BTA 和 5CBTA 的硼砂-硼酸缓冲溶液(pH 9.2)中浸泡 4 h 后用交流阻抗测得的 |Z|_{0.1} 值。由表 1 可知, 随着 BTA 浓度的增大, |Z|_{0.1} 呈上升趋势, 这说明其缓蚀效果随缓蚀剂浓度的增加而增加; 5CBTA 的缓蚀效果随其浓度的变化存在一个极值, |Z|_{0.1} 在 3 mg/L 时达到最大, 缓蚀性最好; 5 mg/L 时 |Z|_{0.1} 又有所降低, 但仍具有缓蚀性。相同浓度的 BTA 和 5CBTA 相比较时, 含 BTA 溶液对应的 |Z|_{0.1} 始终大于含 5CBTA 溶液的, 所以 BTA 的缓蚀性能优于 5CBTA。这与光电化学方法测得的结果相一致。

3 结论

1) BTA 的缓蚀效果随缓蚀剂浓度升高而增加; 而 5CBTA 的缓蚀效果随缓蚀剂浓度变化存在一最佳浓度, 3 mg/L 时缓蚀性能最好。

2) 相同浓度的 BTA 和 5CBTA 相比较, BTA

的缓蚀效果明显优于 5CBTA。

3) 5CBTA 和 BTA 对铜的缓蚀机理不同, 前者促使电极表面的 Cu₂O 膜增多, 后者改变了电极表面 Cu₂O 膜的结构。

4) 光电化学方法和交流阻抗方法所得的结果相一致, 因此可以用光电化学方法评价铜缓蚀剂性能。

[REFERENCES]

[1] ZHOU Guo-ding, MA Zhi-chuan, TONG Ru-ting, et al. Corrosion inhibition of copper with benzotriazole and tolyltriazole in a 3% NaCl solution [J]. Bull Electrochem, 1991, 7(2): 60- 63.

[2] XU Qun-jie(徐群杰), ZHOU Guo-ding(周国定), LU Zhu(陆柱), et al. 交流阻抗法对几种铜缓蚀剂的比较研究 [J]. Journal of East China University of Science and Technology(华东理工大学学报), 1998, 24(3): 324- 328.

[3] XU Qun-jie(徐群杰), ZHOU Guo-ding(周国定), LU Zhu(陆柱), et al. 不同 pH 条件下几种铜缓蚀剂的比较研究 [J]. Corrosion & Protection(腐蚀与防护), 1999, 20(4): 160- 161.

[4] XU Qun-jie(徐群杰), ZHOU Guo-ding(周国定), LU Zhu(陆柱), et al. 缓蚀剂对铜作用的激光扫描微区光电化学研究 [J]. Acta Chimica Sinica(化学学报), 2000, 58(9): 1079- 1084.

[5] XU Qun-jie(徐群杰), ZHOU Guo-ding(周国定), LU Zhu(陆柱), et al. 苯并三氮唑与 4- 羧基苯并三氮唑在氯化钠溶液中对铜的缓蚀作用 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2001, 11(1): 135- 139.

[6] XU Qun-jie(徐群杰), ZHOU Guo-ding(周国定), LU Zhu(陆柱), et al. 苯并三氮唑及其衍生物 4- 羧基苯并三氮唑在硫酸溶液中对铜缓蚀作用的 SERS 研究 [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报), 2001, 21(3): 172- 176.

[7] Modestov A D, ZHOU Guo-ding, GE Hong-hua, et al. A study by voltammetry and photocurrent response method of copper electrode behaviour in acidic and alkaline solutions containing chloride ions [J]. J Electroanal Chem, 1995, 380: 63- 68.

[8] WANG Zhi-en(汪知恩), ZHOU Guo-ding(周国定), XU Qun-jie(徐群杰). BTA 和 PTD 对铜缓蚀作用的光电响应的研究 [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报), 1998, 18(1): 57- 61.

[9] Sutter E M M, Fiaud C, Lincot D. Electrochemical and photoelectrochemical characterization of naturally grown

- oxide layers on copper in sodium acetate solutions with and without benzotriazole [J]. *Electrochimica Acta*, 1993, 38(10): 1471– 1478.
- [10] ZHOU Guo-ding, SHAO Hua, Loo B H. A study of the copper electrode behaviour in borax buffer solutions containing chloride ions and benzotriazole-type inhibitors by voltammetry and photocurrent response method [J]. *J Electroanal Chem*, 1997, 421: 129– 135.
- [11] Kamkin A, ZHOU Guo-ding, XU Qun-jie, et al. Photoelectrochemical study of passive layers on copper electrodes in some alkaline media [J]. *Trans Nonferrous Met Soc*, 1998, 18(2): 304– 309.
- [12] GAO Yong-feng(高永丰), SHAO Hua(邵 华), XU Qun-jie(徐群杰), et al. 用光电流法评价铜缓蚀剂 [J]. *Materials Protection(材料保护)*, 1995, 28(10): 9– 10.
- [13] SHAO Hua(邵 华), ZHOU Guo-ding(周国定), YANG Mai-zhi(杨迈之), et al. 铜电极在含 BTA 的硼砂-硼酸缓冲溶液中的光电化学研究 [J]. *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 1996, 54(3): 325– 330.
- [14] XU Qun-jie(徐群杰), ZHOU Guo-ding(周国定), LU Zhu(陆 柱), et al. 苯并三氮唑和 4-羧基苯并三氮唑对铜缓蚀作用的光电化学比较 [J]. *Journal of East China University of Science and Technology(华东理工大学学报)*, 2000, 26(2): 172– 176.
- [15] XU Qun-jie(徐群杰). 钨酸盐及苯并三氮唑类铜缓蚀剂的光电化学及 SERS 研究 [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2000.
- [16] WANG Bing(王 冰), ZHOU Guo-ding(周国定), ZHANG Wan-you(张万友), et al. BTA 衍生物对铜缓蚀作用的光电化学研究 [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica(太阳能学报)*, 2000, 21(1): 50– 55.

Photoelectrochemical comparison of inhibiting action of BTA and 5CBTA on copper

XU Qun-jie¹, ZHOU Guo-ding¹, LU Zhu²

(1. Electrochemistry Research Center, Shanghai Institute of Electric Power, Shanghai 200090, P. R. China;

2. Corrosion Prevention Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China)

[Abstract] The photoelectrochemistry behaviour of copper electrode in buffer borax solutions (pH 9.2) containing BTA and 5CBTA was comparatively studied by using photoelectrochemistry technique. The inhibition mechanisms of BTA and 5CBTA for copper corrosion are different. The photoresponse for copper electrode in solution containing a certain amount of BTA exhibits n type during anodic polarization, the bigger the n type photoresponse, the better the inhibition of the inhibitor; the photoresponse for copper electrode in solutions containing 5CBTA always exhibits p type during anodic polarization, but the photoresponse changes evidently during cathodic polarization, the bigger the maximum cathodic photocurrent, the better the inhibition of the the inhibitor. Inhibitors can be evaluated by φ_V and J_{ph} at a more negative potential, the more negative the φ_V and J_{ph} , the better the inhibition. The results from photoelectrochemical technique are in agreement with those from AC impedance technique.

[Key words] BTA; 5CBTA; copper electrode; photoelectrochemistry; AC impedance

(编辑 袁赛前)