

烯丙基硫脲和十二烷基硫醇对铜的缓蚀作用

王春涛^a 陈慎豪^{*, a, b} 赵世勇^a 李德刚^{a, *}

(^a 山东大学化学与化工学院 济南 250100)

(^b 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110015)

摘要 用自组装技术在铜电极表面上制备了纯烯丙基硫脲自组装膜,并以十二烷基硫醇进一步修饰得到混合自组装膜.最后,将混合膜覆盖的铜电极浸入 NaCl 溶液中,进行交流电处理.电化学交流阻抗谱和极化曲线测定表明,经过交流电处理后,在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中,电荷传递电阻增大,腐蚀电流密度下降,膜的最大覆盖度为 98.6%,对金属铜腐蚀的缓蚀效率为 98.5%.而且,不论交流电处理与否,混合自组装膜在较宽的电极电位范围内均表现出很强的稳定性.

关键词 自组装,电化学交流阻抗,交流电处理,缓蚀效率

Inhibition Effect of Allylthiourea and 1-Dodecanethiol on Copper Corrosion

WANG, Chun-Tao^a CHEN, Shen-Hao^{*, a, b} ZHAO, Shi-Yong^a LI, De-Gang^a

(^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

(^b State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Shenyang 110015)

Abstract Self-assembled monolayer of allylthiourea (AT) was first formed on copper surface. 1-Dodecanethiol (DT) was then self-assembled on the surface for subsequent modification. Finally, AC voltage was loaded on copper covered with the mixed film for further improvement. After these processes, an effective inhibition film was obtained as indicated by the high charge-transfer resistance shown in electrochemical impedance spectroscopy and low corrosion current density in polarization curves. The maximum coverage and inhibition efficiency for copper corrosion was 98.6% and 98.5%, respectively. The mixed film was stable in a wide range of potential before and after AC voltage treatment.

Key words self-assembly, electrochemical impedance spectroscopy, AC treatment, inhibition efficiency

自组装膜在金属腐蚀和防护方面具有广阔的应用前景. 烷基硫醇由于具有两亲性而被广泛地用于自组装膜的研究^[1~5]. Laibinis^[1] 考察了烷基硫醇阻止铜氧化的能力, Aramaki^[3] 报道了十八烷基硫醇在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液中对铜具有 80.3% 的缓蚀效率,这一缓蚀效率较低,主要是因为自组装膜中存在倒塌或者缺陷等现象^[5]. 因此,为了提高缓蚀效率,制备缺陷少的自组装膜引起了人们的兴趣. Aramaki^[4] 用烷基三氯甲硅烷和水修饰 11-巯基-1-十一烷醇自组装膜,缓蚀效率增加到 94.7%. Crooks^[6] 制备了含有联乙炔基团的光聚合自组装膜,这种自组装膜对于极端电位下的电化学循环表现出稳定性. 我们的研究目的是在制备了烯丙基硫脲和十二烷基硫醇混合自组装膜后,用电化学方法获

得更加有效的缓蚀功能膜. 体系的选择基于以下理由: 烯丙基硫脲的分子结构式为 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{NHCSNH}_2$, 分子中的 N 原子和 S 原子上的孤对电子能够和铜原子上的空轨道配位, 导致烯丙基硫脲分子被吸附到铜的表面上. 十二烷基硫醇含有 SH 头基, 易于连接到铜的表面上^[1~4], 而且其憎水的长碳氢链能够形成一个较厚的膜和隔离层. 我们的制备方法是: 首先利用自组装技术在铜表面上制备烯丙基硫脲自组装单分子膜, 然后用十二烷基硫醇进行修饰. 电化学交流阻抗和极化曲线测定表明, 混合自组装膜对铜在氯化钠溶液中的腐蚀具有较好的保护能力, 缓蚀效率为 91.2%. 尽管如此, 我们认为在这一混合自组装膜中, 仍然存在一定程度的倒塌和缺陷, 这些倒塌和缺陷在自组装过程中很难克服. 所

* E-mail: shchen@sdu.edu.cn

Received August 30, 2002; accepted October 16, 2002.

国家自然科学基金(No. 20173033)和国家重点基础研究专项经费(No. G19990650)资助项目.

以,我们以交流电处理了铜表面上的这一混合自组装膜,试图减少混合膜中的缺陷,并得到了预期的结果:最大覆盖度和缓蚀效率分别为 98.6% 和 98.5%。

1 实验部分

1.1 试剂和溶液

烯丙基硫脲(分析纯),十二烷基硫醇(购自 Aldrich 公司),无水乙醇(分析纯),氯化钠(分析纯). 分别配制浓度为 $10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的烯丙基硫脲乙醇溶液, $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的十二烷基硫醇乙醇溶液和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 水溶液, NaCl 溶液用三次蒸馏水配制。

1.2 电化学装置

铜电极用直径 5.8 mm 纯度为 99.9% 的紫铜棒制成. 电极用环氧树脂密封,每次实验之前将其顶端分别用 # 400 和 # 2000 金刚砂纸打磨至镜面光亮. 所有的电化学测试均在三室电解池中进行,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),两个金属铂片作为辅助电极。

1.3 自组装膜的制备

将电极打磨,三次蒸馏水冲洗,然后用 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硝酸浸蚀 15 s,三次蒸馏水和无水乙醇快速冲洗,立即放入 $10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 烯丙基硫脲溶液中浸泡 30 min. 当形成烯丙基硫脲单分子膜后,再将电极在 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 十二烷基硫醇的乙醇溶液中浸泡 30 min 作进一步的修饰,制得混合自组装膜. 经过这些过程,大量的烯丙基硫脲和十二烷基硫醇分子被化学吸附在铜电极表面上. 除此以外,在铜电极表面上也存在被物理吸附的烯丙基硫脲和十二烷基硫醇分子,为了保留这些被物理吸附的分子,在分别得到纯烯丙基硫脲自组装膜和混合自组装膜后,均不用无水乙醇和水冲洗电极. 最后在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中,对混合膜进行交流电处理:在各种电位下,将振幅为 5 mV 的正弦交流电加载到覆盖着混合自组装膜的铜电极上,交流电处理的频率从 60 kHz 变化到 20 mHz。

1.4 电化学测试

交流阻抗谱和极化曲线测试在德国 Zahner 公司的 IM6 电化学工作站中进行. 交流阻抗谱的正弦电势扰动为 5 mV,频率范围为 60 ~ 0.01 Hz,所有的交流阻抗谱均在相应的腐蚀电位下将电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中浸泡 30 min 后测得. 极化曲线测量的电位范围为 -0.4 ~ 0.1 V,扫描速率为 1 mV/s. 所有的测试温度均为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 交流阻抗谱

交流阻抗谱已经被成功地用于自组装膜的研究^[7~9]. 这是由于这一技术能够方便地将溶液电阻、电荷传递电阻、双电层电容以及由于扩散而引起的 Warburg 阻抗明确地分开. 通过交流阻抗谱中的电荷传递电阻 (R_t),可以计算电极

表面上的膜覆盖度;界面电容 (C) 还用于表征膜的质量^[10]。

图 1 表示空白铜电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中测得的交流阻抗谱. 在高频区域出现的很小的半圆,是由于电荷传递电阻 (R_t) 和双电层电容 (C) 的时间常数引起的^[11,12]. 在低频区域的直线部分是由于可溶性的 CuCl_2^- 从电极表面向溶液中扩散造成的^[11~13]。

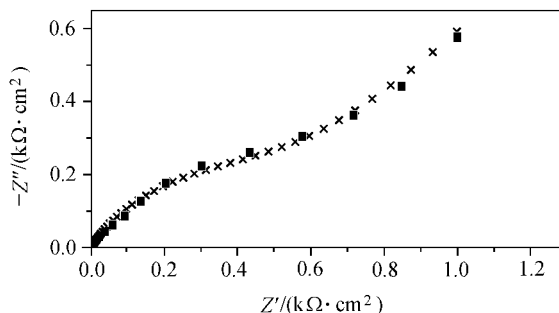


图 1 空白铜电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中的 Nyquist 阻抗图
Figure 1 Nyquist impedance diagram for copper electrode measured in a $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl solution

—measured; ×—fitted

图 2 表示覆盖着烯丙基硫脲和十二烷基硫醇混合自组装膜的铜电极在交流电处理前后的交流阻抗谱,交流电处理的电位为 -0.416 V. 和空白铜电极的阻抗谱相比,在高频区,膜覆盖电极(图 2a)的交流阻抗谱的半圆明显增大,表明在铜表面上形成的自组装膜作为保护层阻止了铜电极表面和溶液界面的腐蚀电化学反应,导致电荷传递电阻增大. 而交流电处理后的混合自组装膜,电荷传递电阻增加的幅度更大(图 2b). 膜越致密,阻抗谱半圆的半径越大,电荷传递电阻越大,双电层电容越小^[14]. 所以,交流电处理后的混合膜比处理前具有更高的致密度. 在低频区,图 2 中两条阻抗谱均没有出现如图 1 所示的直线部分,表明铜表面上覆盖了自

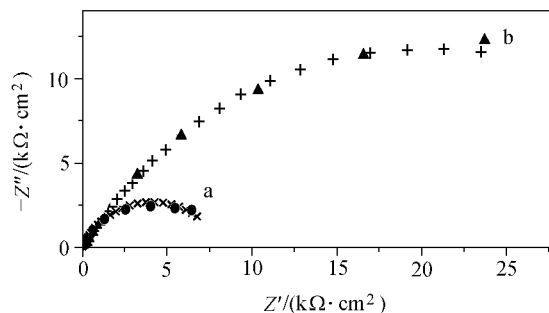


图 2 混合膜覆盖的铜电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中的 Nyquist 阻抗图

Figure 2 The Nyquist impedance diagrams of copper electrodes with mixed self-assembled films measured in a $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl solutions

—mixed film measured; ×—mixed film fitted; —AC treated mixed film measured; +—AC treated mixed film fitted

组装膜后,腐蚀过程中的电荷传递过程成为腐蚀反应的控制步骤,电极/溶液界面的可溶性离子 CuCl_2^- 的扩散被铜表面上的自组装膜所阻止.

为了拟合图 1, 2 的阻抗数据,我们提出了图 3 所示的等效电路. 由于图 1 中有 Warburg 阻抗存在,图 3 中的左图与其对应. 其它阻抗谱均用图 3 中的右图拟合. 在图 3 中, R_t 和 R_s 分别代表电荷传递电阻和溶液电阻, W 代表由于电极/溶液界面离子的扩散而引起的 Warburg 阻抗, R_a 代表虚电容. 为了更加精确地拟合测量结果,用常相位元件 (CPE) 来代替电容器, CPE 的阻抗可表示为

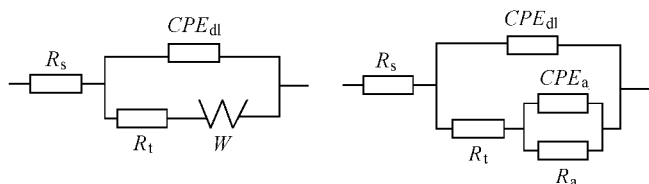


图 3 拟合图 1, 2 阻抗数据的等效电路

Figure 3 Equivalent circuits used for fitting impedance data in Figure 1, 2

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0} (j)^{-n}$$

Y_0 代表 CPE 的导纳, n 为经验指数 ($0 < n < 1$). 经验指数的数值大小表示膜的均匀程度^[15], 如果 $n = 1$, CPE 的导纳和理想的纯电容器的导纳相等, 阻抗谱表现为一个完全规则的半圆. 在我们的实验中, 所测得的交流阻抗谱表现为略微压扁的半圆, 这是由于弥散效应造成的^[16]. 可以看到, 图 1, 2 中测定结果和拟合结果符合得很好.

从拟合结果可得, 空白铜电极的电荷传递电阻 (R_t) 为 $0.549 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$. 铜电极上覆盖烯丙基硫脲和十二烷基硫醇的混合自组装膜后, 其数值增为 $8.23 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$, 当交流电处理混合膜后, R_t 进一步增加为 $40.4 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$. 表明交流电处理后, 膜的质量得到改善.

覆盖度 是表征自组装膜的一个关键的指标, 可以通过以下公式计算^[10]:

$$(1 -) = R_t / R_t$$

R_t 和 R_t 分别为空白铜电极和膜覆盖电极的电荷传递电阻, 计算得到, 烯丙基硫脲和十二烷基硫醇混合自组装膜在铜表面上的覆盖度为 93.3%, 而混合膜经交流电处理后, 覆盖度增加为 98.6%.

从拟合结果还可以得到空白铜电极和膜覆盖电极的界面电容. 空白铜电极的界面电容为 $23.83 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, 铜电极上覆盖烯丙基硫脲和十二烷基硫醇的混合自组装膜后, 界面电容降低到 $5.62 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. 当用交流电处理混合膜后, 界面电容进一步降低, 其数值为 $1.87 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. 这从另一个角度反

映, 用交流电处理混合膜后, 膜的质量得到改善.

2.2 极化曲线

图 4 表示在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中, 空白铜电极和交流电处理前后的混合膜覆盖电极的极化曲线. 铜电极表面上覆盖了混合自组装膜后 (图 4b), 阳极过程和阴极过程均被抑制, 阴极过程的抑制程度更大. 当用交流电处理混合自组装膜后 (图 4c), 膜对阴极过程和阳极过程的抑制作用更强烈. 将极化曲线上的 Tafel 区域外延到腐蚀电位 (E_{corr}), 可以得到腐蚀电流. 自组装膜的缓蚀效率 $P\%$ 可用以下公式计算:

$$P\% = 100 \times (1 - i/i)$$

i 和 i 分别表示空白电极和膜覆盖电极的腐蚀电流密度. 空白铜电极的腐蚀电流密度为 $7.56 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 覆盖了烯丙基硫脲和十二烷基硫醇的混合自组装膜后, 腐蚀电流密度降低为 $0.665 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 膜对铜腐蚀的缓蚀效率为 91.2%. 当用交流电处理混合膜后, 腐蚀电流密度则降为 $0.121 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 缓蚀效率增加为 98.5%.

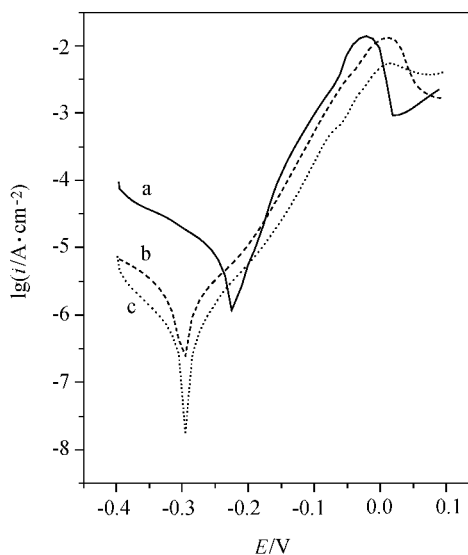


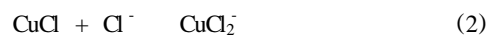
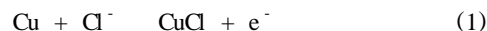
图 4 空白铜电极和混合膜覆盖的铜电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中的极化曲线 (扫描速度为 1 mV/s)

a—空白铜电极; b—AC 处理前的混合膜; c—AC 处理后的混合膜

Figure 4 Polarization curves for copper electrodes with and without mixed self-assembled films measured in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl solutions (at a sweep rate of 1 mV/s)

a—Bare copper; b—before AC treatment; c—after AC treatment

在 NaCl 水溶液中, 金属铜表面上的腐蚀过程主要由铜的阳极溶解和氧的阴极还原构成^[16,17]. 阳极溶解过程为



阴极还原反应为



从图 4 中可见,交流电处理前后的两种混合自组装膜对于铜腐蚀的阴极过程的阻碍作用远远大于对阳极过程的阻碍作用,腐蚀电位负移约 0.1 V. 可见,这一自组装膜主要阻止电极/溶液界面的氧的扩散和氧的还原过程. 当用交流电处理混合膜后,腐蚀电位负移程度不变,腐蚀电流密度显著降低.

2.3 交流电处理后的电极电位对膜质量的影响

为了考察电极电位对于膜质量的影响,我们在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中,将各种电位下的振幅为 5 mV 的交流电加载到覆盖混合自组装膜的铜电极上. 表 1 列出了 -0.416 ~ -0.128 V 的各种电位下的交流电处理后,电荷传递电阻和缓蚀效率的数值. 从表中可知,电极电位越负,电荷传递电阻越大. 在 -0.416 V,电荷传递电阻为 $40.4 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$,最大的缓蚀效率为 98.5%. 当电位高于铜电极的腐蚀电位 -0.236 V 时,缓蚀效率逐渐下降. 这可能是由于自组装膜随着金属铜的阳极溶解而脱附造成的.

表 1 覆盖混合自组装膜的铜电极经不同电位交流电处理后的电荷传递电阻和缓蚀效率

Table 1 The charge transfer resistance and inhibition efficiency for copper electrodes covered with mixed film of AT and DT after AC treatment at various potentials

Treating potential/V	$R_t/(\text{k} \cdot \text{cm}^2)$	$P/\%$
-0.416	40.4	98.5
-0.366	34.0	98.3
-0.336	26.2	97.7
-0.286	23.2	97.4
-0.236	8.23	92.8
-0.228	2.25	75.6
-0.128	1.87	68.2

对于交流电处理改善膜质量的作用,我们作出以下三种可能的解释:第一,文献报道,在自组装过程中,存在基体金属的溶解现象^[18,19]. 通过原子吸收,我们也检测到在组装后的残余溶液中有铜存在. 由于在得到自组装膜后不用乙醇和蒸馏水冲洗电极,混合膜中必定有残余的铜离子存在. 这样,当混合膜覆盖的铜电极浸入 NaCl 水溶液中后,NaCl 溶液中的氯离子和 H_2O 分子与电极表面上的烯丙基硫脲分子和铜离子结合,形成了复杂的配合物^[20,21],这些配合物填补了混合膜中的缺陷. 第二,由于在得到自组装膜后不用乙醇和蒸馏水冲洗电极,混合膜中必定存在被物理吸附的烯丙基硫脲分子,这些物理吸附的烯丙基硫脲分子也可以和铜离子等形成配合物,配合物在阴极电位的作用下,被化学吸附到铜的表面上. 这一过程类似于在硫脲分子作添加剂的电镀液中,铜离子和硫脲分子等形成的配合物的阴极电沉积^[22]. 第三,在电场作用下,烯丙基硫脲分子可能重新定向^[22]. 一些倒塌的十二烷基硫醇碳氢链在电极表面上的负电荷的排斥作用

下,可能直立起来.

2.4 交流电处理前后的混合膜对外加电场的稳定性

寻找对极端电位稳定的自组装膜,在技术应用方面具有重要的意义^[6]. 图 5 表示交流电处理前后的混合膜覆盖电极,在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中的界面电容和电极电位的关系. 对于空白铜电极,如图 6a 所示,在高于 -0.236 V (空白铜电极的腐蚀电位 E_{corr}) 的电极电位下,界面电容随着电极电位的增加而增加. 这是由于随着电位的增加,金属铜逐渐溶解造成的. 从图 6b 和图 6c 可以看出,不论交流电处理与否,混合膜覆盖的铜电极在各种电位的界面电容均明显低于空白电极,证明在很宽的电位范围内,自组装膜牢固地结合在铜的表面上.

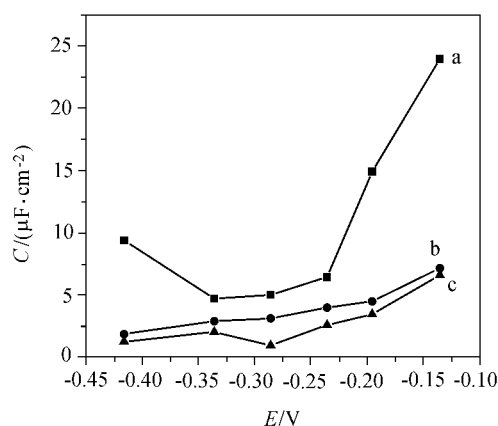


图 5 空白铜电极和混合膜覆盖的铜电极的界面电容和电极电位间关系

a—空白铜电极; b—AC 处理前的混合膜; c—AC 处理后的混合膜

Figure 5 Dependence of C on the potential for copper electrodes covered with and without mixed film before and after AC voltage treatment in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl solutions

a—Bare copper; b—before AC treatment; c—after AC treatment

3 结论

本文在金属铜表面上制备了烯丙基硫脲自组装膜与十二烷基硫醇的混合自组装膜,在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中,混合膜对铜的腐蚀具有 91.2% 的缓蚀效率. 而混合自组装膜经过交流电处理后,最大缓蚀效率为 98.5%. 交流电处理改善自组装膜的作用可能是,化学吸附以及物理吸附在电极表面上的烯丙基硫脲分子、残留在电极表面的金属铜离子、NaCl 水溶液中的 Cl^- 和 H_2O 结合形成复杂的配合物,配合物填补了混合自组装膜中的缺陷. 并且,不论交流电处理与否混合自组装膜在很宽的电位范围内均表现出很好的稳定性.

References

- 1 Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.*

- 1992, 114, 9022.
- 2 Jennings, G. K.; Munro, J. C.; Yong, T. H.; Laibinis, P. E. *Langmuir* **1998**, 14, 6130.
- 3 Yamamoto, Y.; Nishihara, H.; Aramaki, K. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 436.
- 4 Itoh, M.; Nishihara, H.; Aramaki, K. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 1839.
- 5 Diao, P.; Jiang, D.; Cui, X.; Gu, D.; Tong, R.; Zhong, B. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 464, 61.
- 6 Kim, T.; Chan, K. C.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 189.
- 7 Cui, X.; Jiang, D.; Diao, P.; Li, J.; Jia, Z.; Tong, R. *Colloids Surf., A* **2000**, 175, 141.
- 8 Sabatani, E.; Cohen-Boulakia, J.; Bruening, M.; Rubinstein, I. *Langmuir* **1993**, 9, 2974.
- 9 Nahir, T. M.; Bowden, E. F. *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 2347.
- 10 Wang, J.; Zeng, B.; Fang, C.; Zhou, X. *Anal. Sci.* **2000**, 16, 457.
- 11 Deslouis, C.; Tribollet, B. *J. Appl. Electrochem.* **1988**, 16, 374.
- 12 Barcia, O. E.; Mattos, O. R.; Pebere, N.; Tribollet, B. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 2825.
- 13 Feng, Y.; Teo, W.-K.; Siow, K.-S.; Tan, K.-L.; Hsieh, A.-K. *Corros. Sci.* **1996**, 38, 369.
- 14 Feng, Y.; Teo, W.-K.; Siow, K.-S.; Gao, Z.; Tan, K.-L.; Hsieh, A.-K. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 55.
- 15 Folquer, M. E.; Ribotta, S. B.; Real, S. G.; Gasse, L. M. *Corrosion* **2002**, 58, 240.
- 16 Ma, H.; Chen, S.; Niu, L.; Zhao, S.; Li, S.; Li, D. *J. Appl. Electrochem.* **2002**, 32, 65.
- 17 Lee, H. P.; Nobe, K. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 133, 2035.
- 18 Matsumoto, F.; Ozaki, M.; Inatomi, Y.; Paulson, S. C.; Oyama, N. *Langmuir* **1999**, 15, 857.
- 19 Schonenberger, C.; Sondag-Huethorst, J. A. M.; Jorritsma, J.; Fokkink, L. G. J. *Langmuir* **1994**, 10, 611.
- 20 Loo, B. H. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 89, 346.
- 21 Brown, G. M.; Hope, G. A.; Schweinsberg, D. P.; Fredericks, P. M. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 380, 161.
- 22 Tian, Z.-Q.; Lian, Y.-Z.; Fleischmann, M. *Electrochim. Acta* **1990**, 35, 879.

(A0208303 SHEN, H.; DONG, L. J.)