

# 卤离子溶液中 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 对 Cu 阳极溶解的缓蚀作用

李亮<sup>1,2</sup> 王超<sup>1,3</sup> 陈慎豪<sup>2,3</sup>

(1. 徐州师范大学化学系 徐州 221009; 2. 山东大学化学系 济南 250100;

3. 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

**摘要** 运用恒电位稳态极化和暂态极化技术研究了 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 在中性 NaF、NaCl、NaBr 及 KI 溶液中对金属 Cu 阳极溶解的缓蚀作用。通过比较 Cu 在卤离子溶液与含 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 卤离子溶液中的电化学行为,解释了 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 的缓蚀机制;并研究了扫描速率对形成 CuX 膜的峰电位和峰电流的影响,探讨了 Cu 的阳极溶解机理。

**关键词**  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  缓蚀 Cu 卤离子 扫描速率

**中图分类号** TG174.42 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)04-0211-04

## INHIBITION OF $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ON ANODIC DISSOLUTION OF COPPER IN HALIDE SOLUTIONS

LI Liang<sup>1,2</sup>, WANG Chao<sup>1,3</sup>, CHEN Shenhao<sup>2,3</sup>

(1. Department of Chemistry, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221009;

2. Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100;

3. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Shenyang 110016)

**ABSTRACT** Inhibition of  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  on anodic dissolution of copper in neutral NaF, NaCl, NaBr and KI solutions was investigated by potentiostatic steady-state polarization and transient-state polarization methods. The inhibition mechanism of  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  was interpreted in detail by comparing the electrochemical behaviors of copper in halide solutions with and without  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ . In addition, the effect of scan rate on peak current and potential was studied when a film CuX was formed, and the mechanism of dissolution of copper in halide solutions was also discussed.

**KEY WORDS**  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , inhibition, copper, halide ions, scan rate

Cu 是相对稳定的金属,在已除氧且不含与 Cu 离子形成配合物的非强氧化性物质水溶液(如稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液)中,Cu 的腐蚀速率相当缓慢<sup>[1]</sup>。然而在未除氧的 NaCl 溶液中,由于  $\text{Cl}^-$  易与  $\text{Cu}^+$  形成稳定的  $\text{CuCl}_2^-$  配离子,加速了 Cu 的腐蚀<sup>[2]</sup>。Cu 在含有卤素离子侵蚀性环境中的腐蚀行为已有许多作者研究<sup>[3]</sup>。

$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  作为一种常见的缓蚀剂,对 Cu、Al、Fe 及其合金在许多介质(酸性及含有侵蚀性离子的中性溶液等)中均有一定的缓蚀作用。70 年代关于  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  对不同金属的缓蚀作用研究较多,例如

对 Cu 在  $\text{Cl}^-$  溶液中缓蚀作用的研究<sup>[4~6]</sup>。近年来对  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  缓蚀机理的研究引起了人们的关注<sup>[7~10]</sup>。本文采用线性扫描方法研究了 Cu 在不同卤离子溶液中的腐蚀行为,以及  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  在卤离子溶液中的缓蚀作用,对 Cu 的腐蚀行为和  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  的缓蚀机理进行了解释。在此基础上研究了扫描速率对于形成 CuX 膜的峰电流和峰电位的影响,并解释了原因。

## 1 实验方法

电解池装置采用三电极体系,工作电极由直径 5.8 mm、含 Cu 量 99.87% 的紫 Cu 棒制成。电极周围用环氧树脂密封,仅有底端接触溶液。每次实验前,用 1000 目金相砂纸打磨,然后在蒸馏水中超声清洗;以表观面积为  $5.0 \text{ cm}^2$  的 Pt 片电极作为辅助电极;使用饱和甘汞电极为参比电极,所有电位均相

对于饱和甘汞电极,实验在(25 ± 1)下进行。

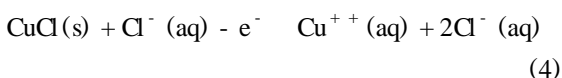
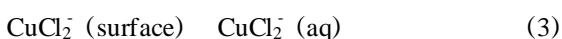
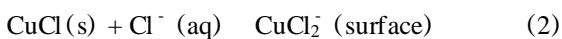
所用药品 NaF、NaCl、NaBr、KI 和  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  均为分析纯试剂,实验中所用溶液由上述药品和二次蒸馏水配制而成,卤离子溶液的浓度均为 0.500 mol/L,  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  作为缓蚀剂的浓度均为  $1.00 \times 10^{-3}$  mol/L。

电化学实验采用美国 PAR 公司的 M283 恒电位/恒电流仪,结合 M270 电化学软件进行,实验数据由计算机采集,稳态测试过程中的电位扫描速率为 0.2 mV/s,暂态测试过程中的扫描速率分别设定为 1 mV/s、10 mV/s、100 mV/s 以及 1000 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 稳态极化曲线

图 1 是 Cu 电极分别在 0.500 mol/L 卤离子溶液中的稳态极化曲线,扫描速率为 0.2 mV/s。表 1 表示形成  $\text{CuX}$  膜的峰电位、峰电流和卤离子半径之间的关系,尽管卤离子在整个电极反应过程中的价态并未发生变化,但随着  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  的还原性增强,形成  $\text{CuX}$  膜愈容易,峰电位愈负,这与卤素离子的特性吸附能力顺序是一致的<sup>[12]</sup>, $\text{I}^-$  的特性吸附能力最强,形成膜最容易,依次是  $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{F}^-$ ,形成  $\text{CuX}$  膜的峰电位与  $\text{CuX}$  在水溶液中的溶解度也有一定关系,在 25 时  $\text{CuCl}$ 、 $\text{CuBr}$ 、 $\text{CuI}$  在水中的溶解度(mg/L)分别为 110、29、0.42(至今还没有得到纯粹的  $\text{CuF}$ )<sup>[11]</sup>,溶解度较小有利于膜的形成。峰电流总的趋势是减小,一方面由于形成膜的峰电位向较负的电位移动,根据能斯特方程式可知,与电势对应的  $\text{Cu}(\text{I})$  的浓度较小;另一方面可能由于随着  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  的水合离子半径增大(如表 1 所示),扩散能力减小,达到稳态时浓度梯度也就愈小,使形成  $\text{CuX}$  的峰电流愈小。 $\text{Cl}^-$  有些例外,可能是由于  $\text{Cl}^-$  的配位作用和渗透作用特别强,使膜容易形成  $\text{CuCl}_2$  溶解,并进一步被氧化为二价的 Cu。Pearlstein 等人认为 Cu 在  $\text{Cl}^-$  的腐蚀机理可由如(1)~(4)式表示<sup>[2]</sup>:



从图 1 极化曲线可以看到,当电位逐渐增加,稳态时 Cu 在每种卤离子溶液中均能形成电流峰,可以推测 Cu 在其它的几种卤离子溶液中形成  $\text{CuX}$ (X

Table 1 Relationship of peak potential, peak current density and  $X^-$  radius<sup>[11]</sup>

| $X^-$               | $\text{F}^-$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{Br}^-$ | $\text{I}^-$ |
|---------------------|--------------|---------------|---------------|--------------|
| $E, \text{mV}$      | 134          | -40           | -170          | -352         |
| $I, \text{mA/cm}^2$ | -6.945       | -8.138        | -3.944        | -2.532       |
| Radius, pm          | 136          | 181           | 195           | 216          |

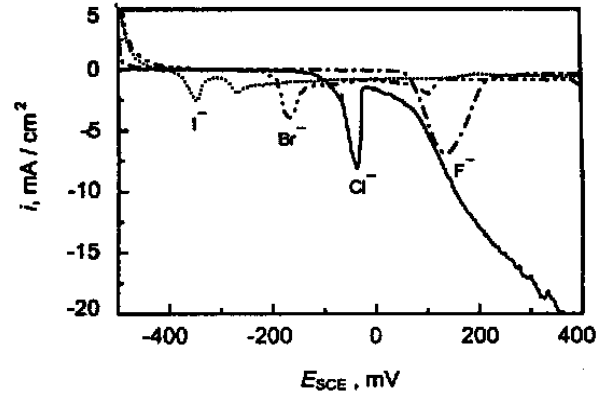


Fig. 1 Steady - state polarization curves of Cu in  $X^-$  solution

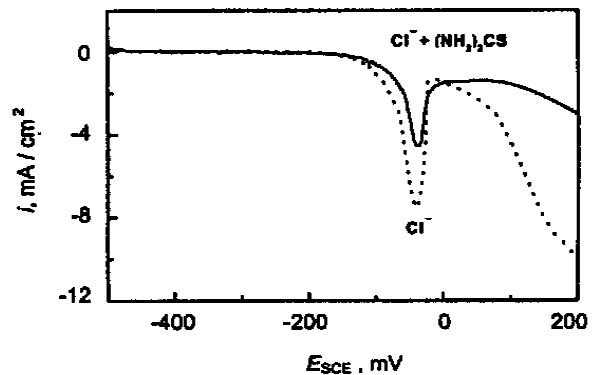


Fig. 2 Steady - state polarization curves of Cu in  $\text{Cl}^-$  solution with and without  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$

= F, Br, I)膜的机理与 Cu 在  $\text{Cl}^-$  中的类似(如(1)式所示);而形成膜以后,膜的溶解过程则有较大的差别。相比之下,Cu 在其它的几种卤离子溶液中,在形成  $\text{CuX}$  膜以后均不容易溶解,当电位较正时,也不容易进一步被氧化为二价的 Cu。

图 2 为 Cu 在空白和有缓蚀剂  $\text{Cl}^-$  溶液中的稳态极化曲线。在空白  $\text{Cl}^-$  溶液中,在 -500 mV 至 -150 mV 电位区间,电流随电位的变化很小,形成一段平台。随着电位的增加,电流逐渐变大,在 -40 mV 左右出现一个电流峰;再往后,电流逐渐减小,它是由于  $\text{CuCl}$  膜的形成,阻碍了 Cu 电极的进一步氧化。随着电位继续增大,电流又逐渐变大,此时  $\text{CuCl}$  被进一步氧化成  $\text{Cu}(\text{II})$ 。当加入缓蚀剂后,在 -40 mV 左右仍出现电流峰,峰电位基本没有改

变,但电流峰值较空白溶液要小;且由于(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS的作用,随着电位继续升高,仅有少量 CuCl 被进一步氧化成 Cu( )。与其它几种离子相比,Cu 在 Cl<sup>-</sup> 溶液中的腐蚀受到缓蚀剂的影响最大,Cu 在 F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> 中的腐蚀行为和 Cl<sup>-</sup> 中的类似,稳态极化曲线受到(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 的影响较小。

2.2 扫描速率对 Cu 在卤离子溶液中极化曲线的影响

图 3a 为不同扫速下,Cu 在 0.500 mol/L NaCl 溶液中的极化曲线。当扫描速率增加时,电流峰的高度也会增加。事实上,一个电极反应的可逆性与扫描速率有关,在低扫描速度下,电极反应可能表现可逆

的特性;而在高扫速下,可能转变为不可逆特性。在稳态条件下,接近电极的已知为 Nernst 扩散层的区域,浓度梯度基本上是线性的,此时电极过程可以认为接近可逆,电极电势值近似由 Nernst 方程式给定,当到达一定的电位,电极表面浓度逐渐增大,电流增大,最后形成 CuCl 膜,稳态浓度分布不能进一步变化,电流达到最大值。当扫速增加时,电荷传递步骤和扩散步骤不能维持 Nernst 方程式给定的电极电势值,此时的电极过程同时受电荷传递步骤和扩散步骤的影响,电势改变很快,扩散层没有充分时间松弛到平衡状态,它并不扩展远到体溶液,这时浓

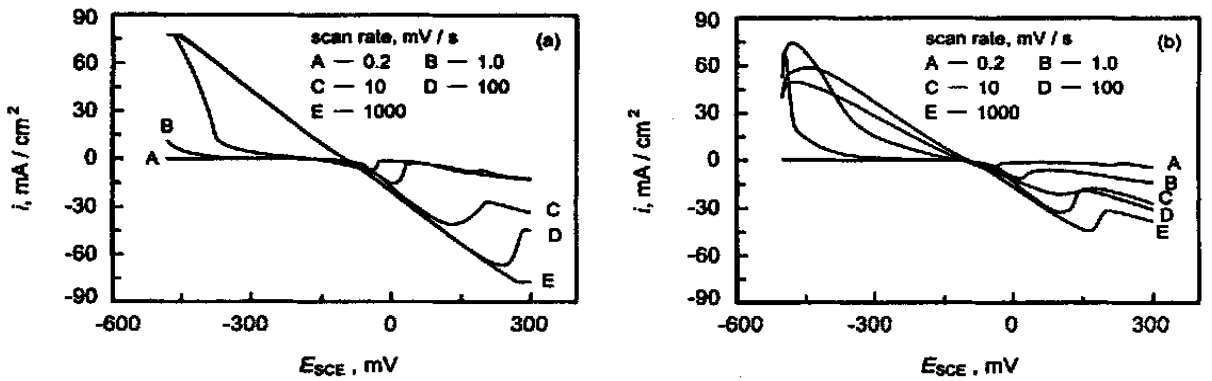


Fig. 3 Polarization curves of copper in different solutions with various scan rates Scan rate (mV/s)  
a. 0.500 mol/L Cl<sup>-</sup>; b. 0.500 mol/L Cl<sup>-</sup> + 1.0 × 10<sup>-3</sup> mol/L (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS

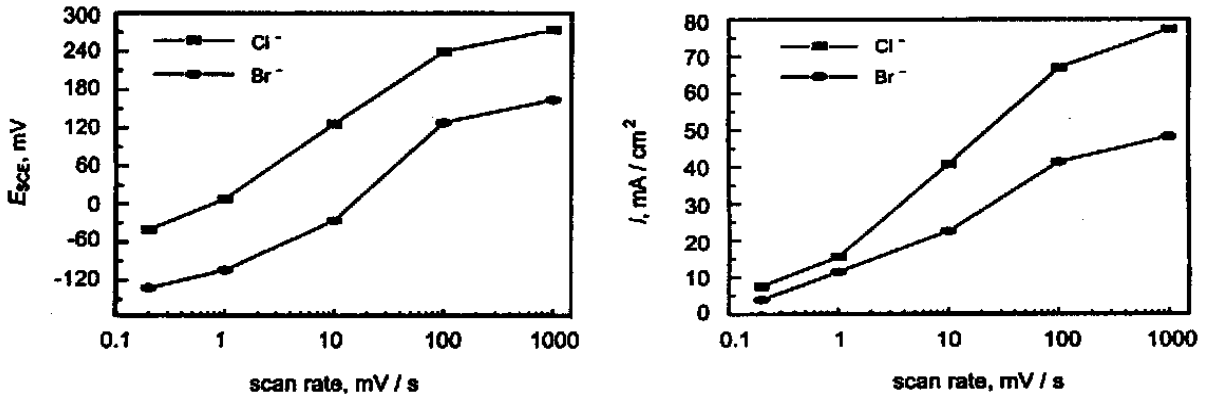


Fig. 4 Scan rate's relation with peak potential and current respectively

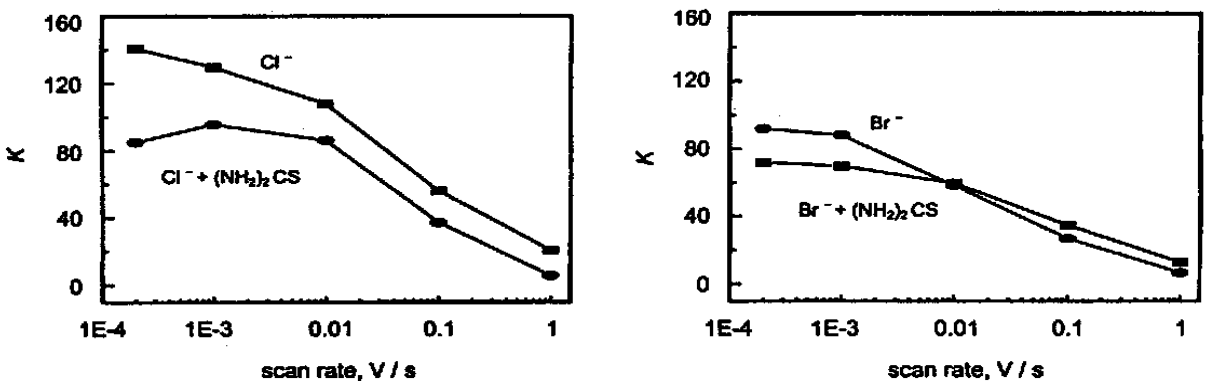


Fig. 5 Relationship between K and scan rate

度分布不是线性的<sup>[12]</sup>, CuCl 膜未完全形成, 电流即已达到较大值, 浓度梯度比稳态时大, 所以电流也较大, 且必然向正电位方向移动。

图 3b 为 0.5 mol/L NaCl + 1.0 × 10<sup>-3</sup> mol/L (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 溶液中, 扫描速率对极化曲线的影响图。当加入 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 后, 峰电流受扫描速率影响与空白溶液相似, 即随着扫描速率增大, 峰电流值亦增大, 峰电位向正电位方向移动, 但随着扫速增加, 向正电位方向移动的程度有较大的差别。从图 3a 可以看出, 当扫速达到 1000 mV/s 时, 不含 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 的 Cl<sup>-</sup> 溶液在研究的电位范围内电流峰已经不太明显了; 而从图 3b 可以看到, 在含 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 的溶液中, 由于缓蚀作用, 仍然可以形成明显的电流峰, 峰电流值较空白卤离子溶液时要小。在含有 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 的其它卤离子溶液中, 如果改变扫描速率, 形成 CuX (X = F, Br, I) 膜的峰电位和峰电流也有类似的情况发生。在稳态时, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 对形成 CuX 膜的峰电位影响不大, 对峰电流有一定的影响; 增加扫速, 由于 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 的缓蚀作用, 在较负的电位就能形成膜, 且扫速愈高, 相对空白卤离子溶液形成膜更容易, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 的存在促进了膜的形成; 随着扫速增加, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 对峰电流的降低作用也愈显著。

改变扫描速率, 对形成 CuX 膜的峰电位和峰电流影响很大, 图 4 为空白卤离子溶液中形成 CuX (X = Cl, Br) 膜的峰电位和峰电流随扫描速度的变化关系。随着扫描速率的增加, 对于每一种离子来说, 形成 CuX 膜的峰电位逐渐正移, 而且扫速增大, 峰电位正移增多, 峰电流增大, 电极过程的不可逆程度增加。

### 2.3 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 对 Cu 腐蚀的缓蚀机理

对于一个可逆的电化学体系, 电子转移速率显著大于传质速率, 因此电极表面总能维持 Nernst 平衡; 而对于一个不可逆的电化学体系, 整个电极过程既受到电子转移步骤的影响, 也受到传质速率的影响, 改变扫描速率, 利用“电化学谱”, 可以判断电极过程机理。增加扫描速率, 也就增加了传质速率, 因此必须将扩散速率引起的电流归一化, 即定义电流峰函数<sup>[13]</sup>:

$$K = I_p / \nu^{1/2}$$

式中:  $I_p$  为电流峰的大小, mA;  $\nu$  为扫描速率, V/s 以  $K \sim \nu^{1/2}$  作图, 如图 5 所示, 根据  $K \sim \nu^{1/2}$  的关系, 可以认为 Cu 的阳极氧化过程不是简单的电荷反应, 电极过程伴随着化学反应, CuX 膜的过程是一个 EC 过程, 与 Pearlstein 等人<sup>[2]</sup>的结果一致。形成 CuX

(X = F, Br, I) 膜的机理与形成 CuCl 膜的机理类似。

(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 很容易吸附在 Cu 表面, 对 Cu 有较高的缓蚀能力。其在 Cu 表面的吸附很可能与下面两个因素有关: (1) S 原子上含有孤对电子, 容易供给电子; (2) 在自腐蚀电位下, Cu 表面同时发生 Cu 的溶解和氧的还原两个反应, 因此 Cu 表面总有一定数量的 Cu(II) 离子存在。由软硬酸碱原理可知, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 这种含 S 元素的软碱化合物很容易通过 S 原子上的孤对电子与 Cu 电极表面的 Cu(O) 或 Cu(II) 软酸形成稳定的配位键而吸附在 Cu 的表面, 形成一层保护膜, 有效阻止 Cu 的腐蚀。在卤离子的溶液中, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 的存在主要是促进了膜的形成, 强烈抑制电极反应速度。

### 3 结论

Cu 在卤离子溶液中的阳极溶解, 既受电化学步骤的影响, 也受扩散和表面膜形成等步骤的影响。在不同的卤离子溶液中, Cu 的阳极溶解速率与卤离子的半径、即卤离子的扩散能力大小基本上是一致的, Cu 在扩散较快的卤离子中, 形成膜的峰电流也就较大, Cl<sup>-</sup> 例外是由于容易形成 CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> 配离子。形成 CuX 膜的峰电位与 X<sup>-</sup> 的还原性和 CuX 在水溶液中的溶解度等因素有关, 与卤素离子的特性吸附能力顺序一致, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 对形成 CuCl 膜的峰电位影响不大, 但降低了形成 CuX 峰电流, 促进了膜的形成, 阻止了 Cu 的进一步溶解。

### 参考文献:

- [1] Bockris J O'M, Conway B E, Yeager E, et al. Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Vol. 4, New York: Plenum Press, 1981. 97
- [2] Pearlstein A J, Lee H P, Nobe K J. Electrochem. Soc., 1985, 132(9): 2159
- [3] Hudson J L, Bassett M R, Rev. Chem. Eng., 1991, 7: 109
- [4] Petel N K J. Inst. Chem. (India) 1976, 48(5): 248
- [5] Patel A B, Patel N K, Vora J C, Labdev, Part A, 1974, 12 - A (3): 134
- [6] Gole D S, Basu S, Roy D L. Trans. Indian. Inst. Met., 1979, 32 (4): 344
- [7] Bockris J O'M, Habib MA, Carbajal J L. J. Electrochem. Soc., 1984, 131(12): 3032
- [8] Papanayiotou D, Nuzzo R N, Alkire R C. J. Electrochem. Soc., 1998(10): 3366
- [9] Paez M A, Zagal J H, Bustos O, et al. Electrochem. Soc. Meeting Abstracts, 1997, MA 97 - 2: 388
- [10] Stankovic Z D, Vukovic M. Electrochimica Acta, 1996, 41 (16): 2529
- [11] 张青莲, 申泮文主编, 无机化学丛书. 北京: 科学出版社, 1998. 476
- [12] [英] 南安普顿电化学小组编, 柳厚田, 徐品弟译, 周伟航校. 电化学中的仪器和方法. 上海: 复旦大学出版社, 1992. 182
- [13] 田昭武. 电化学研究方法. 北京: 科学出版社, 1984. 239