

氯离子对铜或黄铜表面膜半导体性质的影响

潘传智

(浙江工学院化工系)

杨迈之* 蔡生民

(北京大学化学系, 北京 100871)

周国定

(上海电力学院化工系)

关键词: 铜电极 黄铜电极 光电流 腐蚀 氯离子影响

Di Quarto 等^[1]对 Cu 在弱酸性溶液中氧化膜层的光电化学进行了较为广泛的研究。关于 Cl⁻ 离子的影响, 他们认为, 在低浓度下 ($[Cl^-] \leq 5 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即质量比 0.0029), 仅增加 Cu 电极的腐蚀速度, 而不影响 Cu 电极表面氧化层 Cu₂O 的半导体特性。但尚未见细致的工作报导: Cl⁻ 离子浓度究竟达到多大时能对 Cu 电极氧化膜层的半导体特性产生影响? 我们在弱碱性溶液中逐步添加 Cl⁻, 通过在周期性光照(14Hz)下, 用锁定放大器测得的光电流 i_{ph} 对 E 的关系, 来研究 Cl⁻ 对铜或黄铜表面膜层半导体性质的影响。

1 实验

电极用纯度为 0.9999 的纯铜或黄铜棒(质量比值 w_{Cu} 0.690—0.710, w_{Sn} 0.008—0.013, w_{Zn} 0.0003—0.0006, 余量为 Zn)制作, 面积 0.25 cm², 用环氧树脂密封侧面和反面, 将其正面在砂纸和毛呢上磨至镜面亮。依次用丙酮、乙醇擦洗, 再用 1:5 HNO₃ 洗 15 秒钟后用水冲洗。所有溶液均采用分析纯的试剂和二次蒸馏水配制。用饱和甘汞电极作参比电极, 为避免其中的 Cl⁻ 进入溶液, 采用溶有 KNO₃ 的盐桥。

主要仪器: 恒电位仪 (HDV-7, 三明无线电二厂), 锁定放大器 (FS-6, 庐山电子仪器厂), 线性/对数扫描信号发生器 (502 SL OREGON, U.S.A.), 双参考斩光器 (ND-2, 南京大学), 函数记录仪 (LZ3-104, 上海自动化仪表二厂), 双线示波器 (SBR-1, 汕头超声电子仪器厂)。光源为卤钨灯 (24V, 150W, 上海电子管三厂), 在 20V 下工作。所有实验均在室温 (22—26℃) 下进行。

2 实验结果与讨论

我们以 0.1 mol·L⁻¹ Na₂B₄O₇ 作为基底溶液 (pH=9.4), 逐步添加 Cl⁻ 离子, 测量纯铜和黄铜电极的光电流, 即 $i_{ph} \sim E$ 曲线。用基底溶液在纯铜电极上测得的 $i_{ph} \sim E$ 图上阴极光电流峰的形状和位置, 均与文献^[2]中的图6 (只有负向扫描) 一致, 这说明了我们结果的可靠性。

2.1 在纯铜和黄铜电极的 $i_{ph} \sim E$ 曲线上开始出现阳极光电流时的 Cl^- 离子浓度

用其中 NaCl 含量为 $3 \times 10^{-5} g \cdot g^{-1}$ 的 $0.1 mol \cdot L^{-1} Na_2B_4O_7$ 溶液测定纯铜电极的 $i_{ph} \sim E$ 曲线(图1), 黄铜电极的结果类似(光电流值略不同), 图从略。图1中两条曲线的形状和位置均与在基底溶液(不含 Cl^-)测得的曲线相同。这说明如此低浓度的 Cl^- 并不影响纯铜或黄铜表面膜层的 p -型半导体性质。当 NaCl 浓度增大到 $7.5 \times 10^{-4} g \cdot g^{-1}$ 时, 在纯铜的 $i_{ph} \sim E$ 曲线上 $-0.1V$ 处出现一个小的但是明显的阳极光电流峰, 此峰随氯离子浓度增大而增大和增宽。而在这个浓度下, 黄铜电极的 $i_{ph} \sim E$ 曲线上却没有阳极光电流峰, 只有阴极光电流峰, 见图2。当 NaCl 浓度增大到 $0.0038 g \cdot g^{-1}$ 时, 黄铜电极的 $i_{ph} \sim E$ 曲线上, 在同一位置处也出现阳极光电流峰。根据这个事实, 我们认为, 由于黄铜通常比纯铜更耐腐蚀。因此, 有可能把锁定放大器测定的光电流~电势曲线上阳极光电流峰的出现作为铜材料耐腐蚀程度的一种衡量标准, 阳极光电流的出现标志着某种形式腐蚀的开始。并能提供很多腐蚀过程中表面结构信息。

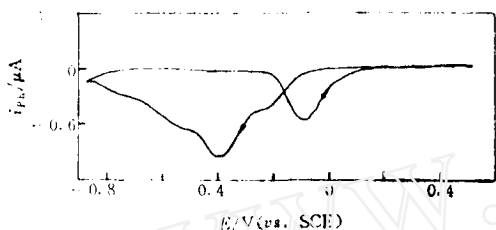


图1 在含 $3 \times 10^{-5} g \cdot g^{-1} NaCl$ 的 $0.1 mol \cdot L^{-1} Na_2B_4O_7$ 溶液中纯铜电极的光电流~电势图
Fig.1 Photocurrent of pure copper electrode vs. potential curve in $0.1 mol \cdot L^{-1} Na_2B_4O_7$ containing $3 \times 10^{-5} g \cdot g^{-1} NaCl$. Scan rate $6 mV \cdot s^{-1}$.

为了确定这种腐蚀的诱导期, 用纯铜在含 $7.5 \times 10^{-4} g \cdot g^{-1} NaCl$ 的硼砂溶液中作了五种不同的浸渍时间后的 $i_{ph} \sim E$ 曲线: 立即测定, 分别浸1, 2, 16, 17小时的测定。结果是立即测得的和浸1小时测得的 $i_{ph} \sim E$ 线上无阳极光电流, 而浸2, 16, 17小时后测得在同一位置有阳极光电流峰, 说明诱导期大约为2小时。本文的其它实验中, 电极浸渍时间均足够长。

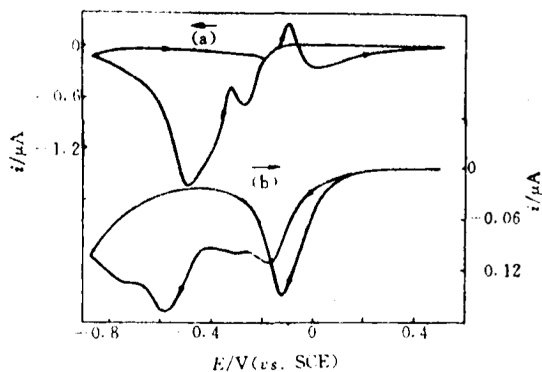


图2 在含 $NaCl 7.5 \times 10^{-4} g \cdot g^{-1}$ 的 $0.1 mol \cdot L^{-1} Na_2B_4O_7$ 溶液中(a)纯铜,(b)黄铜电极上,用锁定放大器测定的光电流~电势曲线

Fig.2 Measurement of photocurrent as a function of potential using lock-in amplifier for different electrodes in $0.1 mol \cdot L^{-1} Na_2B_4O_7$ containing $7.5 \times 10^{-4} g \cdot g^{-1} NaCl$. Sweep rate $6 mV \cdot s^{-1}$. (a)copper, (b) brass

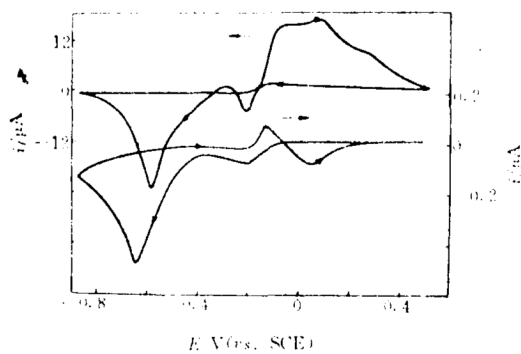


图3 在含 $0.006 g \cdot g^{-1} NaCl$ 的 $0.1 mol \cdot dm^{-3} Na_2B_4O_7$ 溶液中纯铜(上)和黄铜(下)电极上的光电流~电势曲线

Fig.3 Photocurrent vs potential curves for a copper (above) and a brass (below) electrode in $0.1 mol \cdot L^{-1} Na_2B_4O_7$ containing $6 \times 10^{-3} g \cdot g^{-1} NaCl$. Scan rate $6 mV \cdot s^{-1}$

2.2 氯离子浓度较大时光电流变化趋势

分别用含 NaCl 0.006, 0.009, 0.012, 0.023 和 $0.03 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的硼砂 ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液 ($\text{pH}=9.4$), 以及仅含 $0.03 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ NaCl 溶液 ($\text{pH}=7.0$), 测定纯铜和黄铜电极 $i_{\text{ph}} \sim E$ 曲线, 这里只将典型的两条示于图3。实验表明: 对纯铜电极, 在 NaCl 含量 $\geq 0.006 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的溶液中的 $i_{\text{ph}} \sim E$ 图上, 基本上以开路电势 ($V_{\text{oc}} = -0.18 \text{ V}$) 为界, 在比 V_{oc} 正的电势区显示阳极光电流, 在比 V_{oc} 负的电势区显示阴极光电流, 而且 NaCl 浓度越大, 阳极光电流峰面积与阴极光电流峰面积之比值也越大。对黄铜电极, 有同样的规律, 只是溶液浓度提高到含 NaCl $\geq 0.012 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当 NaCl 达到 $0.03 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ($\text{pH}=9.4$) 时, 对两种电极, 显示阴极光电流的电势区缩小到只在比 -0.4 V 更负的区域, 其量值也减小。至于仅含 $0.03 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ NaCl 的溶液中, 纯铜和黄铜电极 $i_{\text{ph}} \sim E$ 曲线上的阴极光电流几乎全部消失, 而阳极光电流则达到很大值。

根据实验结果, 我们认为, Cu 电极在含 Cl^- 的碱性溶液中浸渍后表面部分区域形成 CuCl, 它与 Cu_2O 同时存在 (黄铜上还有其它氧化物)。前者是 n -型, 后者是 p -型半导体^[3], 所测得的光电流反映了二者的加和结果。当 Cl^- 浓度很低时 (对纯铜, 小于 $7.5 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, 对黄铜, 小于 $3.8 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$), Cl^- 的存在并不影响电极膜层整体的半导体性质。随着 Cl^- 浓度的增大, 电极表面膜层中 CuCl 占的比例相应增大。在 $i_{\text{ph}} \sim E$ 图上, 显示阳极光电流的电势范围扩大, 阳极光电流的值也增大, 而同时阴极光电流的值减小。但是, 只要是在碱性溶液中 ($\text{pH}=9.4$), 在 -0.6 V 附近总有阴极光电流显示, 这就是说都明显地有 $p\text{-Cu}_2\text{O}$ 存在。若溶液换成仅含 $0.03 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ NaCl ($\text{pH}=7.0$) 的模拟海水, 则在 $i_{\text{ph}} \sim E$ 曲线上只有阳极光电流, 没有阴极光电流。这可能意味着电极表面膜层以 CuCl 为主, 这时 Cu 的腐蚀也最为严重。

3 结论

在不含或含有少量 Cl^- 离子的弱碱性溶液中, Cu 电极表面氧化膜呈 p -型半导体特性, 只显示阴极光电流。逐步添加 Cl^- , 对纯铜达到 $7.5 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, 对黄铜达到 $3.8 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 在 $i_{\text{ph}} \sim E$ 曲线上开始出现阳极光电流。NaCl 浓度更大时, 显示阳极光电流的电势范围增大, 阳极光电流峰与阴极光电流峰面积之比值也增大。这个比值越高, 意味着电极表面膜层中 n -型膜 (CuCl) 占的比重越大, 腐蚀也越严重。因此, $i_{\text{ph}} \sim E$ 曲线上有无阳极光电流峰以及该峰面积的大小, 有可能作为 Cu 材料腐蚀程度的一种衡量标准。

参 考 文 献

- 1 Di Quato F, Diazea S, Sunseri C. *Electrochimica Acta*, 1985, 30: 315
- 2 Siripala W, Kumara K Premasiri, *Semicond. Sci. Technol.*, 1989, 266: 397
- 3 Lucey V F. *British Corros. J.*, 1967, 2: 175

INFLUENCE OF CHLORIDE IONS UPON SEMICONDUCTOR PROPERTIES OF OXIDE FILMS ON COPPER AND BRASS

Pan Chuazhi

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang Institute of Technology)

Yang Maizhi* Cai Shengmin

(Chemistry Department, Peking University, Beijing, 100871)

Zhou Guoding

(Shanghai Institute of Electric Power)

ABSTRACT

The photocurrent-potential relationship for copper and brass electrodes under periodic illumination was obtained during slow ($5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) cyclic potential scans with lock-in amplifier in $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ containing variable concentration of NaCl. Only cathodic photocurrent was exhibited on photocurrent *vs.* potential curves in absence of or in the presence of low concentrations of chloride ion in the solution. The minimum concentration of NaCl at which an anodic photocurrent peak appeared is $7.5\times 10^{-4}\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for copper and $3.8\times 10^{-3}\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for brass. With the continuous increase of NaCl concentration the peak area of anodic photocurrent increases and that of cathodic decreases. The appearance of anodic photocurrent peak and its magnitude on photocurrent *vs.* potential curve may be served as a criterion for the characterization of the corrosion extent of copper material by Cl^{-1} .

Keywords: Copper, Brass, Photocurrent, Corrosion, Influence of Cl^{-1}