

光谱电化学研究 α -巯基苯并噻唑对铜的缓蚀机理

钟文英* 郑朝华

(中国药科大学分析化学教研室, 南京 210009)

TG174.42

TG178

我们运用现场光谱电化学方法研究了 α -巯基苯并噻唑对铜的缓蚀机理。研究表明 α -巯基苯并噻唑是通过在金属铜表面形成一层致密的非水溶性配合物膜 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-MBT}$ 而起缓蚀作用的。

关键词: 光谱电化学 α -巯基苯并噻唑 缓蚀剂 铜
 分类号: O646.6
 MBT

α -巯基苯并噻唑 (MBT) 是铜及其合金的有效缓蚀剂, 其缓蚀作用归功于其在铜表面形成的一层保护膜^[1]。有机缓蚀剂在金属表面的成膜有两种方式^[2], 一种是缓蚀剂被吸附在金属表面, 没有化学过程发生, 另一种是缓蚀剂在表面与金属发生化学过程形成水溶性的配合物膜。

文献^[3]运用经典的电化学方法研究了浸泡在含有 MBT 的酸性的溶液中的铜电极, 结果表明铜电极表面形成了 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-MBT}$ 膜。但受其研究方法的限制, 未能给出详细的信息, 对 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-MBT}$ 膜的性质和结构未能进行测定。

我们用现场 (in situ) 电化学调制紫外可见反射光谱和电化学红外反射光谱法对 MBT 对铜的缓蚀机理进行了较为详细的研究。

1 实验部分

1.1 仪器及实验方法

半微分循环和单扫描伏安图在 JP3-1 型示波极谱仪 (山东电讯七厂) 上完成, 扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ 。

紫外可见透过吸收光谱和电化学调制反射光谱分别在 UV-260 紫外可见分光仪 (岛津公司) 和电化学调制紫外可见反射光谱仪^[4] (厦门大学) 上完成。选择背景溶液的反射率为 $R(0)$, 则反射光谱测量的反射率的变化 ΔR , 实际测量的为 R 。

红外光谱和红外反射光谱的测定分别在 PE983G 型红外光谱仪 (PE 公司) 和电化学红外反射光谱仪^[5] (厦门大学) 上进行。

以上所有电化学过程用的都是以铜为工作电极、饱和甘汞电极为参比电极、铂丝为对电极的三电极系统, 并在测量前通氮气除去溶液中的氧气。

铜电极是烧结在玻璃支架上的平面铜片 (99.9%), 其规格为 $30 \times 30 \times 3 \text{ mm}$ 。

每次测量前, 铜电要用 No. 6 金相砂纸和 $5 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m}$ 、 $0.3 \mu\text{m}$ Al_2O_3 研磨粉加水研磨至光滑镜面,

收稿日期: 1999-01-25。 收修改稿日期: 1999-03-30。

* 通讯联系人。

第一作者: 钟文英, 女, 31 岁, 讲师, 研究方向: 电化学及光谱电化学。

在超声波水池中反复清洗干净。

红外窗体为 CaF_2 , 红外反射光谱测量时每一电势连续累计 100~300 次光谱扫描。

1.2 试剂

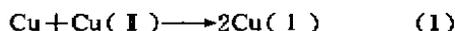
配制的支持电解质为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液, 使用的蒸馏水为亚沸蒸馏水, 其余试剂均为分析纯。

2 结果与讨论

2.1 伏安法研究

图 1 是铜电极在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中的循环伏安图。

当溶液中不含 MBT 时(如图 1a), 氧化峰为铜的溶出峰, 还原峰为铜离子的还原峰。当加入 MBT 后, 溶液中的铜离子与 MBT 形成配合物 Cu-MBT , 形成配合物后的铜离子不再被还原, 所以还原峰消失。根据文献[6], 铜溶出时表面实际只存在 Cu^+ 离子, 因为金属 Cu 与 Cu^+ 溶液接触时很快发生下列变化:



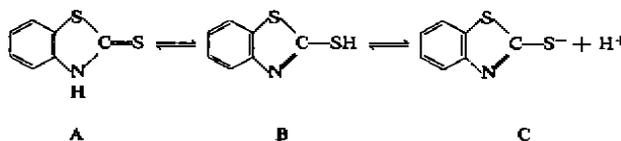
因此可以得出成形的配合物为 $\text{Cu}(\text{I})\text{-MBT}$ 。

由图(1b)看到, 当加入 MBT 后铜离子的还原峰消失, 但在较负电位时出现 MBT 的还原峰。

我们用单扫描半微分伏安法对此峰进行了验证。当电位从 $0\text{V}(\text{vs SCE})$ 向负电位扫描时出现一还原峰, 而且是吸附峰^[7], 此时溶液中铜没有溶出也就不存在铜离子的还原。因此, 此还原峰应归于 MBT 的还原。

2.2 电化学调制紫外可见反射光谱研究

我们做了 MBT 在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中的紫外可见光谱, 可以看出随 pH 值的增大, 位于 325 nm 附近的吸收峰向长波移动, 这是由于 MBT 在不同 pH 值时有三种不同的形态^[8]。



pH < 4 时 A 为主要形态, pH > 9 时 C 为主要形态。4 < pH < 9 时, A、C 共存。

图 2 是铜电极表面的电化学调制紫外可见反射光谱图。底液为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液, MBT 浓度为 $6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

将铜电极置于 $-0.4\text{V}(\text{vs SCE})$ 时, 所得到的反射光谱图与吸收图相似, (如图 b. c)。当电位

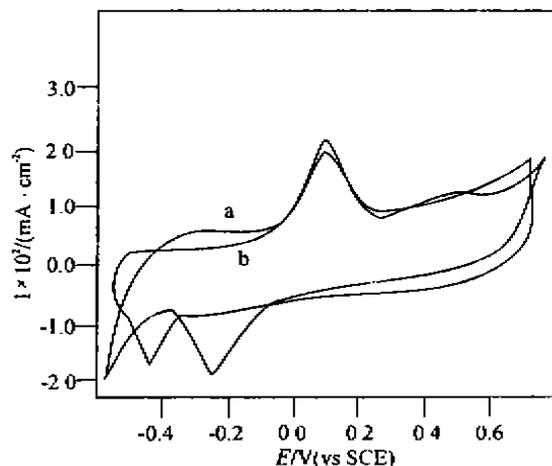


图 1 铜电极在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammograms for a copper electrode in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ solution pH = 3.0

a; $C_{\text{MBT}} = 0$ b; $C_{\text{MBT}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

被调制到铜的腐蚀电位 0.1V(vs SCE)时,溶液中 MBT 的吸收带峰值减少(325 nm),同时在 350 nm 附近出现一新的峰(如图 4d)。当将电极电位调制到-0.8V(vs SCE)时,350 nm 处的峰不变,而 325 nm 处的峰继续减小,在 270 nm 处又出现一新峰(见图 4. e. f)。

350 nm 处峰的出现应归于 Cu⁺-MBT 的形成并在铜电极上的吸附,由于 Cu⁺-MBT 配合物的形成,溶液中的 MBT 减少,所以 325 nm 处峰下降。

当电位调至-0.8V(vs SCE)或更负时,MBT 被还原,且还原产物吸附在电极上(见前述的伏安法研究),所以于 270 nm 处出现一峰。由于 MBT 被还原,溶液中的 MBT 继续减少,325 nm 处的峰也随着减小,350 nm 处的峰不变,进一步证明了 350 nm 处的峰是吸附在电极上的 Cu⁺-MBT 峰而不是 MBT 本身。

文献^[2]研究表明,铜电极在酸性溶液中、-0.05 到-0.5V(vs SCE)的电势范围内加入 MBT 时,电极的双电层电容下降,但当电势移至比-0.5V(vs SCE)更负时,双电层电容有所增加。文献^[2]认为这是由于 MBT 在电极上的吸附和解吸附导致的,而我们的研究表明,在-0.05V 到-0.5V(vs SCE)时电容的下降是由于 MBT 在电极上的吸附,从而破坏了双电层引起电容的下降。当电位负于-0.5V(vs SCE)时,电容又有所增加,可能是由于 MBT 被还原,生成的还原产物平面性差,所以虽然也吸附在电极表面,但不是致密的,而是多孔的。

2.3 电化学红外反射光谱法研究

图 3 是电化学红外反射光谱图。当电势从基电势-0.14V,调至+4.0V 时,出了一个唯一的向下的峰。峰向上表示在采样电势的红外吸收小于基电势的吸收,向下的峰则表示相反的情况。因此只有 735 cm⁻¹处峰是增强吸收。

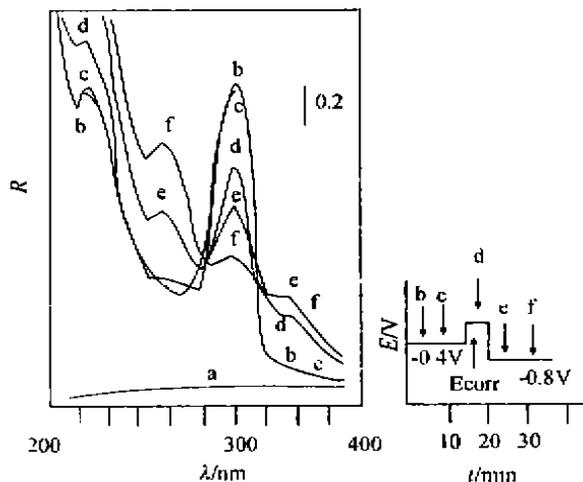


图 2 Cu 电极表面的紫外反射光谱图
Fig. 2 UV reflectance spectra of a copper electrode.
 $C_{MBT} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH=3.0
a: $C_{MBT} = 0$

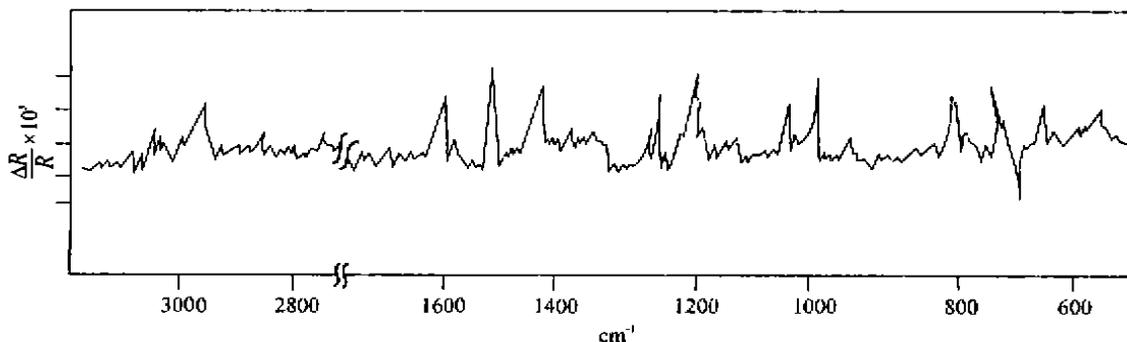


图 3 MBT 在铜电极上的红外反射光谱
Fig. 3 Infrared reflectance spectra of MBT on a copper electrode. solution; $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ MBT + $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na₂SO₄, reference voltage; -0.4V (vs SCE), adjust voltage; +0.4V (vs SCE)

根据金属表面附近分子的红外反射吸收光谱选律^[9]如欲观测表面吸附物的某一振动方式的红外吸收,此振动模式的在振动过程中偶极矩改变($2\mu/2Q$)在金属表面的法线方向必须有分量。

根据表面选律和图 6 可推断,Cu(I)-MBT 分子在铜电极上是采取平躺的吸附方式。因为图 6 中只有 735 cm^{-1} 处的 C-H 面外弯曲振动(形成 Cu(I)-MBT 膜 C-H 的面外弯曲振发生了红移),在金属表面被检测,只有分子采取平躺的吸附方式,C-H 面外振动的偶极矩变化在垂直于金属表面的方向才有分量。

2.4 α -巯基苯并噻唑对铜的缓蚀机理

根据上述各种方法的研究,我们认为铜在溶液(溶液中含 MBT)中其表面的结构如下图所示:

溶液
松散吸附层
Cu(I)-MBT 膜
Cu ₂ O
Cu

铜在溶液中首先被溶液中的氧气氧化成不致密的 Cu₂O 层,一旦形成 Cu₂O 层便与溶液中的 MBT 形成配合物并形成一层致密的 Cu(I)-MBT 膜。从而阻止了 Cu 的进一步被氧化。在 Cu(I)-MBT 膜的外面还存在着一层松散的吸附层,其中包括发生氧化还原反应后 MBT 的还原产物。

参 考 文 献

- [1] Trabaneli G. *In Advances in Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, New York, 1970, p147.
- [2] Fland C. et al *Bull. Soc. Chem.*, 1970, 107, 456.
- [3] Thibant S. *Bull. Soc. Chem.*, 1972, 109, 1348.
- [4] LIN Zhong-Hua(林仲华) *Spectroscopy in Electrochemistry*(电化学中的光学方法), Beijing: Science Press, 1990, p293.
- [5] SUN Shi-Gang(孙世刚), YANG Dong-Fang(杨东方), TIAN Shao-Wu(田昭武) *Progress in Natural Science*, 1991, 1(1), 40.
- [6] GAO Hong(高 鸿), ZHANG Zu-Xun(张祖训) *Theory of Polarographic Current*(极谱理论), Beijing: Science Press, 1986, p155.
- [7] CHEN Qiao(陈 乔), ZHANG Zu-Xun(张祖训) *Acta Chimica Sinica*, 1992, 50(8), 800.
- [8] Ellis B. et al *Spectrochim Acta*, 1966, 22, 2005.
- [9] Greenlar R. G. *J. Chem. Phys.* 1966, 44, 310.

SPECTRO-ELECTROCHEMICAL STUDIES OF THE CORROSION INHIBITION OF COPPER BY MERCAPTOBENZOTHAZOLE

ZHONG Wen-Ying ZHENG Zhao-Hua

(*Department of Analytical Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009*)

The mechanism of the corrosion inhibition of copper by mercaptobenzothiazole (MBT) was investigated by in situ spectro-electrochemical method. The results showed that Cu(I)-MBT formed on the surface of Cu by a surface reaction of cuprous ion with MBT performed as a barrier against corrosive environments.

Keywords: spectro-electrochemistry mercaptobenzothiazole(MBT) anticorrosive copper