

[文章编号] 1004-0609(2001)01-0135-05

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^①

徐群杰¹, 周国定¹, 陆柱², 刘峰名³, 田中群³, 林昌健³

(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; 3. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

[摘要] 用表面增强拉曼光谱技术(SERS)对在 3% NaCl 溶液中苯并三氮唑(BTA)及其衍生物 4-羧基苯并三氮唑(4CBTA)对铜的缓蚀作用机理进行了研究。发现 4CBTA 对铜的缓蚀作用机理与 BTA 相似, 在较正电位下两者都是通过三唑环与铜形成配合物覆盖在铜表面; 随着电位负移, 铜电极表面吸附的分子形式的 BTA 或 4CBTA 数量增多; 4CBTA 中的一COOH 基团只是起到空间位阻的作用, 没有参与电极表面的吸附。两者复配使用时以 BTA 吸附为主, 其缓蚀机理没有发生改变, 也没有产生协同效应。

[关键词] 铜电极; 苯并三氮唑; 缓蚀剂; 表面增强拉曼光谱

[中图分类号] TG 174.42

[文献标识码] A

苯并三氮唑(BTA)是一种应用得极为普遍的铜缓蚀剂^[1~3], 但是其应用有时受到一些限制, 如在 pH 较低的一些介质中其缓蚀性能较差。为找到适合于特定介质且更为有效的缓蚀剂, 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。作者曾用交流阻抗技术和光电化学方法对这些 BTA 衍生物与 BTA 进行比较研究, 发现衍生物 4-羧基苯并三氮唑(4CBTA)在酸性条件下的缓蚀性能比 BTA 更好, 而在近中性条件下其缓蚀性能要比 BTA 差^[4~6]。但上述这些方法得到的只是电极表面的平均行为, 即缓蚀作用的总体状况, 难以准确地反映电极表面缓蚀剂作用的微观机理。近 20 年发展起来的表面增强拉曼光谱(SERS)技术能从分子水平上直接提供表面分子结构和动态过程等重要信息, 目前已被广泛地应用于缓蚀作用机理的研究^[3, 7~15]。作者曾用 SERS 技术对在 0.5 mol/dm³ H₂SO₄ 溶液中苯并三氮唑(BTA)及其衍生物 4CBTA(4-羧基苯并三氮唑)对铜的缓蚀作用机理进行了比较研究^[10]。在此基础上本文作者采用 SERS 技术研究了在近中性氯化钠溶液中 BTA 及其衍生物 4CBTA 对铜的缓蚀作用机理。考虑到实际使用情况, 缓蚀剂浓度采用 0.1 mmol/dm³。

1 实验

研究体系采用三电极体系, 工作电极用纯度为 99.99%、面积为 0.1 cm² 的圆铜片嵌入比其外径略小的热聚四氟乙烯套中, 背部用环氧树脂封装。测量前经 6# 金相砂纸及 1 μm, 0.3 μm, 0.05 μm Al₂O₃ 依次抛光至镜面, 然后超声清洗, 最后用超纯水冲洗后移入电解池。辅助电极为铂环电极, 参比电极采用饱和甘汞电极(SCE), 文中所有电位均为相对于 SCE 电位。

现场 SERS 测量在法国 Dilor 公司的 LABRAM I 型共焦显微拉曼光谱仪上进行, 激发光经显微镜镜头后垂直入射到研究电极表面, 散射光经该物镜头背散射形式收集后再送到拉曼谱仪。激发光波长为 632.8 nm, 由 He-Ne 激光器产生, 到达样品的最大功率不超过 12 mW。用 EG&G PARC 173 恒电位仪控制电位。

将经过机械抛光清洗后的铜电极置于 0.1 mol/dm³ KCl 溶液中, 控制电位在 -0.4 V 至 0.4 V 之间阶跃多次即可得到较好的 SERS 活性。

所使用的缓蚀剂 BTA 为日本关东株式会社的保证试剂, 4CBTA 由日本 Johoku R&D 公司提供,

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及厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室资助项目(9705) [收稿日期] 2000-02-29; [修订日期] 2000-05-25

[作者简介] 徐群杰(1969-), 男, 讲师, 博士研究生。

其化学结构式如图 1 所示。实验所用溶液均用超纯水配制。

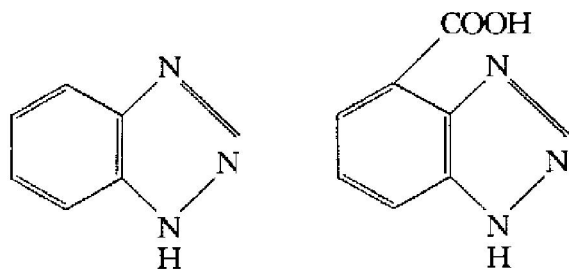


图 1 BTA 和 4CBTA 的化学结构式

Fig. 1 Chemical structures of BTA and 4CBTA

2 结果与讨论

2.1 BTA 在铜表面的 SERS 随电位的变化

图 2 为 BTA 吸附在铜电极表面随电位变化的 SERS 谱, 图 3 为固体 BTA 的 Raman 谱。由图 2 可见, BTA 的谱峰强度、波数及各谱峰的相对强度比均随电位发生变化, 表明 BTA 在铜表面形成的配合物膜组成与结构随电位负移发生了改变。一般认为 BTA 对铜的缓蚀作用与 BTA 在铜表面形成的配位型高聚物膜 $[\text{Cu(I)(BTA)}]_n$ 的性能和厚度有关^[12]。当外加电位为 -0.2 V 时, $[\text{Cu(I)(BTA)}]_n$

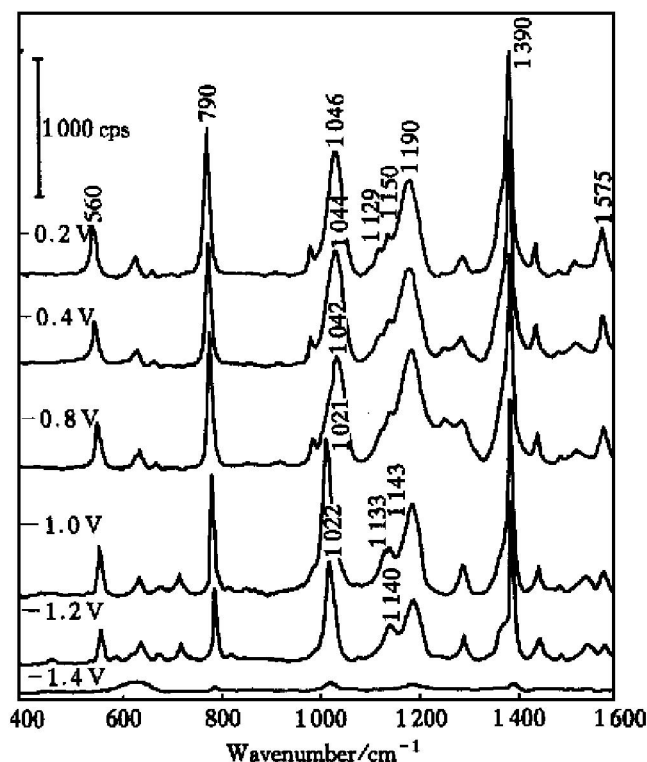


图 2 BTA 吸附在含 0.1 mmol/dm^3 BTA + 3% NaCl 溶液中铜电极表面的 SERS 谱

Fig. 2 SERS spectra of BTA on Cu electrode in solution of 0.1 mmol/dm^3 BTA + 3% NaCl

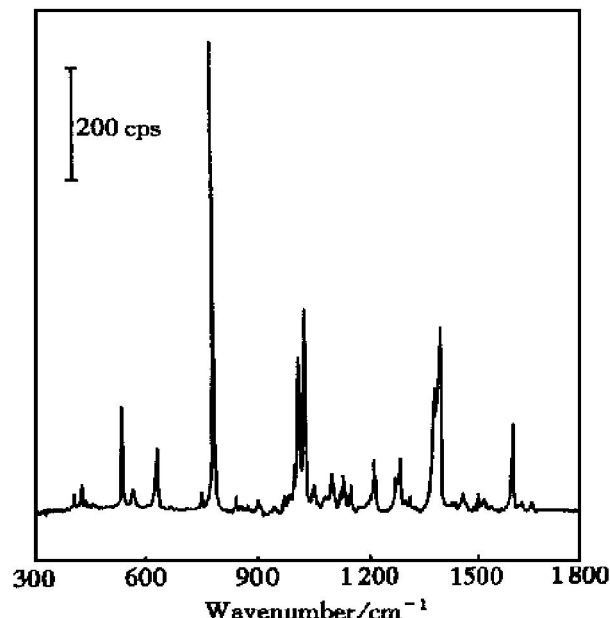


图 3 固体 BTA 的 Raman 谱

Fig. 3 Raman spectrum of solid BTA

的特征谱峰波数为 1046 cm^{-1} , 但由于 BTA 在与金属表面作用, 发生去质子化形成配合物向金属表面迁移的同时, 不可避免地会发生一定量未反应的 BTA 分子共沉积现象, 因此在图中仍可观察到微弱的 NH 面内弯曲振动谱峰 (1129 cm^{-1} 与 1150 cm^{-1})。当电位负移至 -1.0 V 时, 从图 2 中可见所有与苯环有关的振动谱峰除强度随电位发生一些变化以外, 其波数变化很小, 而与三唑环振动有关的谱峰随电位负移发生了显著的变化, 如 -0.2 V 时配合物 $[\text{Cu(I)(BTA)}]_n$ 的特征谱峰 1046 cm^{-1} 红移至 1021 cm^{-1} , 位于 1143 cm^{-1} 对应于 NH 面内变形振动的谱峰相对强度比 (以 790 cm^{-1} 为内标) 显著增强, 这表明配合物中很可能同时存在 BTA 分子。质子化的 BTA 含量增加, $[\text{Cu(I)(BTA)}]_n$ 膜的致密性会随之降低, 导致了其缓蚀能力的下降。

2.2 4CBTA 在铜表面的 SERS 随电位的变化

4CBTA 在 3% NaCl 溶液中吸附在铜电极表面的 SERS 随电位的变化见图 4, 图 5 为其固体的 Raman 光谱。由于 4CBTA 为 BTA 的衍生物, 其结构式与 BTA 的差别仅在于苯环上 4-取代位多了一个 $-\text{COOH}$ 基团, 其谱峰随电位变化的情况与 BTA 相似。当电位从 -0.2 V 负移至 -1.2 V 时, 其 SERS 谱峰有关 $-\text{COOH}$ 基团振动的特征谱峰波数位置^[16] (621 cm^{-1}), 及与苯环振动有关的特征谱峰波数 (791 cm^{-1} , 1584 cm^{-1} 等) 的位置均没有发生明显变化, 而与三唑环振动有关的谱峰波数位置却变化明显。如在 -0.2 V 时代表 $[\text{Cu(4CBTA)}]_n$ 聚合

膜的特征谱峰 1060 cm^{-1} 变化到 -1.2 V 时的 1018 cm^{-1} , -0.2 V 时位于 1149 cm^{-1} 代表 NH 面内变形振动的谱峰的相对强度到 -1.2 V 时也显著增强。

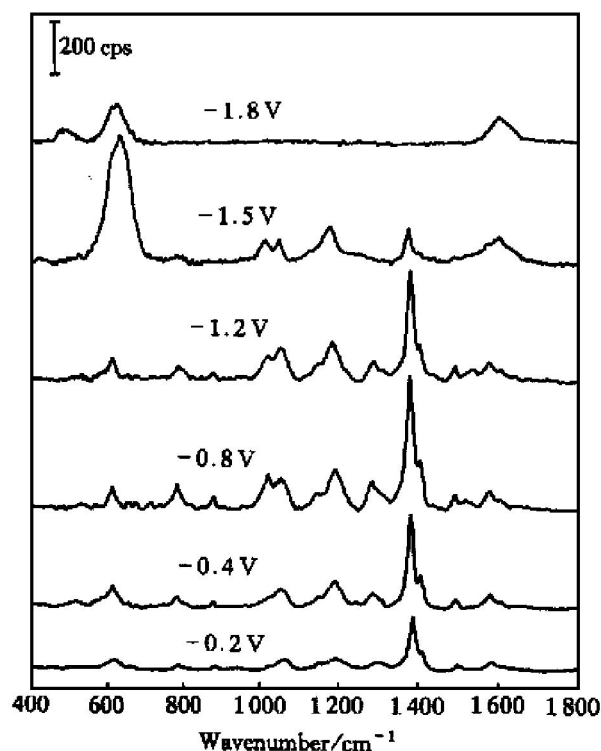


图 4 4CBTA 吸附在含 0.1 mmol/dm^3 4CBTA + 3% NaCl 溶液中铜电极表面的 SERS 谱

Fig. 4 SERS spectra of 4CBTA on Cu electrode in solution of 0.1 mmol/dm^3 4CBTA + 3% NaCl

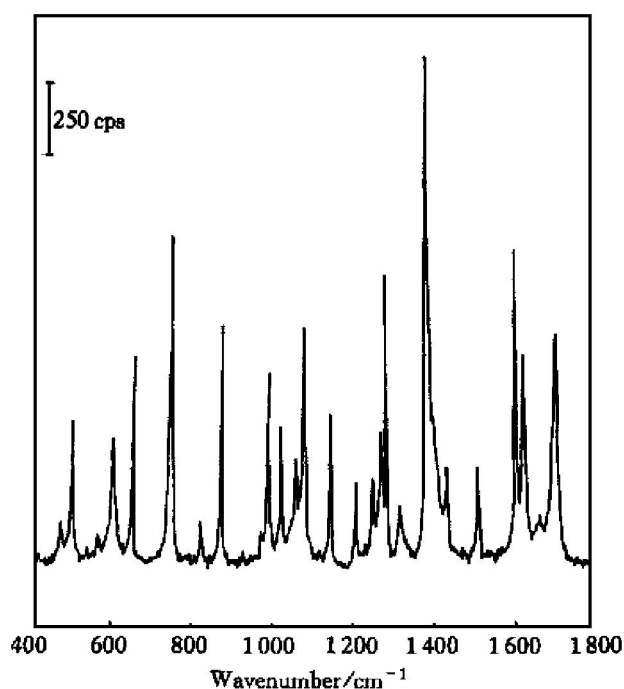


图 5 固体 4CBTA 的 Raman 谱

Fig. 5 Raman spectrum of solid 4CBTA

这说明 4CBTA 与铜作用也是依靠其三唑环中的 N 原子与铜配位形成 $[\text{Cu}(4\text{CBTA})]_n$ 聚合膜。随着电位负移, 电极表面的 4CBTA 分子越来越多, 导致其缓蚀能力下降。电位负移到 -1.5 V 时, 电极表面聚集了大量氢离子并开始析氢, 改变了一 COOH 基团特征峰位置(从 621 cm^{-1} 蓝移到 637 cm^{-1}), 且其强度也增强许多。由于 -COOH 为吸电子基团, 其在苯环上的取代降低了苯环上的电子密度, 从而使得三唑环上的电子密度也降低, 减弱了三唑环与铜作用的程度, 特别是在电位负移时更加明显。

2.3 4CBTA 与 BTA 共存时在铜表面的 SERS 随电位的变化

4CBTA 与 BTA 共存时的 SERS 谱与单组分 BTA 时的 SERS 谱十分相似(见图 6), 说明两组分共存时主要吸附 BTA, 而 4CBTA 的吸附能力较弱。两者联合使用时对铜的作用机理与单独加入 BTA 时的作用机理相类似, 如在 -0.5 V 时代代表聚合膜特征峰位置的谱峰 1040 cm^{-1} 当电位负移到 -0.7 V 时红移至 1020 cm^{-1} 。另外在 -0.7 V 时代表 -NH 伸缩振动的谱峰 1146 cm^{-1} 已经出现并达到中等强度谱峰, 说明 BTAH 分子已吸附于铜电极表面。从 4CBTA 与 BTA 两组分复配使用的情况来看, 复配使用不仅没有提高吸附能力反而降低了缓

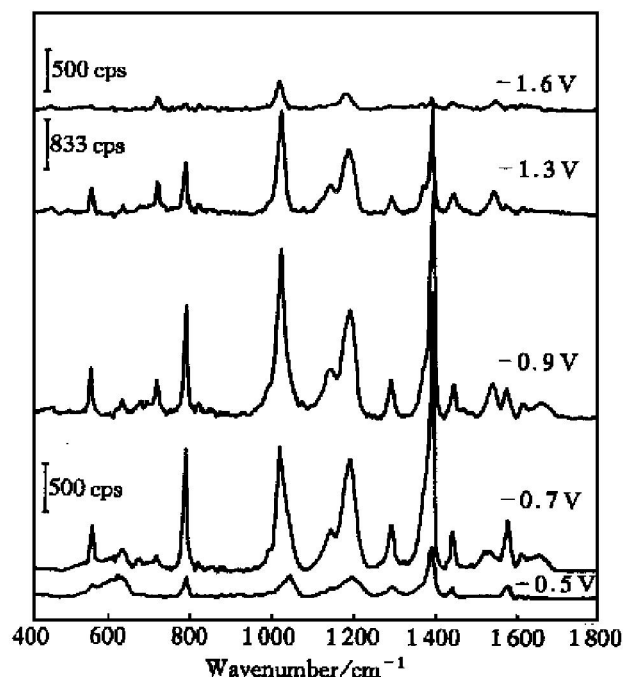


图 6 BTA 与 4CBTA 复配吸附在含 0.05 mmol/dm^3 4CBTA + 0.05 mmol/dm^3 BTA + 3% NaCl 溶液中铜电极表面的 SERS 谱

Fig. 6 SERS spectra of BTA + 4CBTA on Cu electrode in solution of 0.05 mmol/dm^3 4CBTA + 0.05 mmol/dm^3 BTA + 3% NaCl

蚀效果。从 SERS 谱可得到启示: 其一是 4CBTA 与 BTA 共存时, 在电位 -0.7 V 时代表聚合膜特征峰的波数就发生显著红移, 而单独加入 BTA 时要到 -1.0 V 时才出现明显红移; 其二是在 -0.5 V 时代表聚合膜特征谱峰 1040 cm^{-1} 的强度与单独加入 BTA 时在 -0.2 V 时的 1046 cm^{-1} , -0.4 V 时的 1044 cm^{-1} , -0.8 V 时的 1040 cm^{-1} 谱峰的强度相比要弱得多, 说明 4CBTA 与 BTA 复配使用时在铜电极表面形成的聚合物膜没有单独加入 BTA 时形成的聚合物膜致密。另外从 -0.5 V 的 SERS 谱图上也可看出在 617 cm^{-1} 处仍出现微弱的一COOH 振动峰, 说明在电极表面还是吸附了少量的 4CBTA。

3 结论

1) 在 3% NaCl 溶液中 4CBTA 对铜的缓蚀作用机理是通过三唑环与铜形成聚合物覆盖在铜表面, 随着电位负移电极表面分子形式的 4CBTA 增多。4CBTA 中的一COOH 基团没有参与对电极表面的吸附, 只是起到空间位阻的作用。

2) BTA 与 4CBTA 共存时并未产生协同效应, 以 BTA 吸附为主, 其缓蚀机理没有改变。

[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.
- [2] ZHOU Guo-ding, SHAO Hua and 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.
- [3] ZHOU Guo-ding, CAI Sheng-min, SONG Li-qun, et al. A comparative study of the inhibition effects of benzotriazole and 6-aniline 1, 3, 5-triazine-2, 4-dithiol monosodium salt on the corrosion of copper by potentiodynamic polarization, AC impedance and surface enhanced Raman spectroscopic techniques [J]. Appl Surf Sci, 1991, 52: 227.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] TIAN Zhong-qun(田中群), REN Bin(任斌), SHE Chun-xing(佘春兴), et al. 电化学原位拉曼光谱的应用及进展 [J]. Electrochemistry(电化学), 1999, 5(1): 1.
- [8] LIN Zhong-hua(林仲华), WANG Feng-chun(王逢春) and TIAN Zhong-qun(田中群). 2-氨基嘧啶对铜的缓蚀机理 [J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 1992, 8: 87.
- [9] XU Hai-bo(徐海波), YU Jia-kang(余家康), DONG Jun-hua(董俊华), et al. 硫脲和尿素在银电极上吸附行为的电化学和 SERS 研究 [J]. Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学和防护技术), 1997, 9(4): 302.
- [10] 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), 2000(1): (accepted).
- [11] Kester J J, Furtak T E and Bevol A J. Surface enhanced Raman scattering in corrosion science: Benzotriazole on copper [J]. J Electrochem Soc, 1982, 129: 1716.
- [12] Fleishmann M, Mengoli G, Musiani M M, et al. An electrochemical and Raman spectroscopic investigation of synergetic effects in the corrosion inhibition of copper [J]. Electrochim Acta, 1985, 30: 1591.
- [13] Aramaki K, Kiuchi T, Sumiyoshi T, et al. Surface enhanced Raman scattering and impedance studies on the inhibition of copper corrosion in sulphate solutions by 5-substituted benzotriazoles [J]. Corros Sci, 1991, 32: 87.
- [14] Hope G A, Schweinsberg D P and Fredericks P M. Application of FT-Raman spectroscopy to the study of the benzotriazole inhibition of acid copper corrosion [J]. Spectrochimica Acta, 1994, 50A(11): 2019.
- [15] Schweinsberg D P, Bottle S E, Otieno-Alego V, et al. A near-infrared FT-Raman (SERS) and electrochemical study of the synergistic effect of 1-[(1', 2'-dicarboxy)ethyl]-benzotriazole and KI on the dissolution of copper

in aerated sulfuric acid [J]. J Appl Electrochem, 1997, 27: 161– 168.
[16] Dollish F R, Fateley W G and Bentley F F. Character-

istic Raman Frequencies of Organic Compounds(有机化合物的特征拉曼频率) [M]. ZHU Ziying(朱自莹) transl. Beijing: Chinese Chemistry Society, 1980. 79.

Corrosion inhibition of BTA and its derivative 4CBTA on copper electrode in 3% NaCl solution

XU Qun-jie¹, ZHOU Guo-ding¹, LU Zhu², LIU Feng-ming³, TIAN Zhong-qun³, LIN Chang-jian³

(1. Electrochemical Research Group, 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;

3. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University,
Xiamen 361005, P. R. China)

[Abstract] The corrosion inhibition of BTA and its derivative 4CBTA on Cu electrode in 3% NaCl solution was studied by SERS technique. The inhibition mechanism for these inhibitors was found to be nearly the same, which form a protective film through the triazole ring. As the potential turns negative, the molecules of BTA or 4CBTA gradually adsorbs on the copper surface. The substitute group(—COOH) of 4CBTA acts as a steric hindrance. A combination of BTA and 4CBTA doesn't show any synergistic effect and the adsorption substance on the copper surface is mainly BTA.

[Key words] Cu electrode; BTA; inhibitor; SERS

(编辑 袁赛前)