

铜在浓碱溶液中的阳极钝化膜^①

何建波 李学良 林建新
(合肥工业大学化工学院, 合肥 230009)

摘 要 采用恒电流阴极还原法、X射线衍射(XRD)和X射线光电子能谱(XPS)对铜在NaOH浓溶液中的两种阳极钝化膜进行了研究。结果表明,铜表面一次钝化膜由 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 组成,二次钝化膜由 Cu_2O 内层和 $\text{CuO}\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{ad})$ 外层组成,且外层各组分的相对含量呈规律性深度分布。对 $\text{Cu}(\text{II})$ 物相的形成历程进行了讨论。

关键词 铜 钝化膜 碱性溶液

铜在碱性溶液中随着阳极极化电势的变正而先后两次被钝化,对其钝化膜的组成和结构的研究迄今还集中在低浓度碱液的条件,并且难有定论^[1-6],特别是对复杂的二次钝化膜更是如此。至于在浓碱中形成的阳极钝化膜,目前的研究还很少^[7],而铜表面黑色转化膜又多在浓碱中制取。本文在电化学测试的基础上,采用X射线衍射(XRD)和X射线光电子能谱(XPS)测试技术来确定铜在NaOH浓溶液中的两种钝化膜的组成,并用角分辨XPS法测定二次钝化膜中各氧化物组分的深度分布,据此提出了 $\text{Cu}(\text{II})$ 物相的形成历程。

1 实验方法

电化学测试系统由三电极管电解池、JH2C型恒电位仪、DCG2型多功能程序给定器、LZ3型X-Y函数记录仪组成。研究电极为纯度99.9%的铜片,参比电极为 Hg/HgO 电极(管内溶液与电解液相同,文中电极电势均相对于 Hg/HgO 电极),辅助电极为铂片。将分析纯NaOH饱和溶液的澄清液用新制的二次蒸馏水稀释成2.5~6.0 mol/L作为电解液,以除去 Na_2CO_3 杂质。

电解液温度25℃,测试前通入高纯 N_2 15

min除氧。铜电极表面依次用1~4号金相砂纸磨光,用丙酮浸洗除有机物,在-1400mV电势下极化5min除氧化物后,立即在恒电势(E_s)下极化一定时间(t_a),分别用恒电流还原法、XRD和XPS法分析铜表面的氧化产物。

XRD测试采用日本理学公司MAX/rB型X射线衍射仪,射线源 $\text{CuK}\alpha_1$,管电压40kV,电流100mA,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$,步进 0.02° 。

XPS测试采用VG公司的ESCALAB MK-II型X射线光电子能谱仪,激发X光源 $\text{MgK}\alpha$ ($h\nu=1253.6\text{eV}$),样品室真空度 10^{-8}Pa ,以污染碳的 $\text{C}1s$ 电子结合能($BE=284.5\text{eV}$)监测带电效应并作为结合能校正内标。对 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 和 $\text{O}1s$ 能峰以及 $\text{CuL}VV$ 俄歇峰分别录谱。二次钝化膜的测试采用三种不同的电子入射角 θ 以改变探测深度,并用高斯曲线拟合法对 $\text{O}1s$ 重叠峰进行解叠。

2 结果及分析

2.1 恒电流还原法测试结果

铜在4.0 mol/L NaOH溶液中的循环扫描曲线(图1)上先后出现三个阳极电流峰API、APII和APII'及两个阴极电流峰CPII和CPI

① 收稿日期:1995-11-06;修回日期:1996-02-14 何建波,男,29岁,硕士,讲师

I。两个阳极钝化区 PR I 和 PR II 分别与 Cu (I) 和 Cu(II) 成相膜的生成有关, 其中二次钝化区 PR II 又可分为半钝化区(AP II' 区) 和全钝化区。

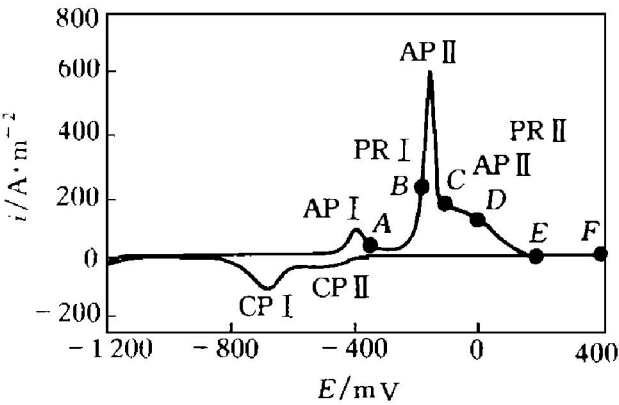


图 1 铜在 NaOH 溶液中循环电势扫描曲线
 $C(\text{NaOH}) = 4.0 \text{ mol/L}$; $v = 10 \text{ mV/s}$

铜电极在各电势点 A ~ F (见图 1) 下阳极极化 3 min 后的恒电流阴极还原曲线(图 2)表明, 当 E_s 位于一次钝化区和 AP II 上升区时, 只有一个阴极电势平阶 CF I, 该平阶电量随阳极极化时间的延长而明显增加; 当 E_s 位于二次钝化区时, 增加一前端有极小点的电势平阶 CF II, 其中 E_s 位于半钝化区时两平阶电量比 E_s 位于全钝化区时大得多, 两平阶电量受阳极极化时间影响不大(只有 F 电势点下随阳极极化时间延长而有规律地增加, 且主要在 CF I 平阶)。

其它浓度下的测试结果与 4.0 mol/L 类似, 以下物相分析样品均在 4.0 mol/L NaOH 溶液中制取, 阳极极化时间除特别说明外均为

3 min, 以极化电势点编号作为样品号。

2.2 XRD 测试结果

表 1 列出了样品 A ~ E 的部分 XRD 衍射峰数据, 其中衍射强度是相对于本体铜的最强衍射峰。对照 Cu_2O 标准样的前 6 个强特征峰的 2θ 值(见表 1), 可见不论是一次还是二次钝化膜都含有 Cu_2O 组分。二次钝化膜的 Cu (II) 组分特征峰很弱, 将以 XPS 法加以确认。

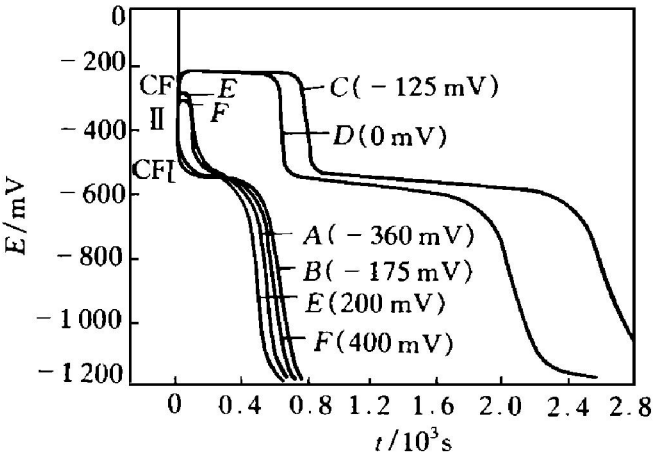


图 2 不同电势点下氧化后的
恒电流阴极还原曲线

$C(\text{NaOH}) = 4.0 \text{ mol/L}$; $t_a = 3 \text{ min}$; $i_c = 2 \text{ A/m}^2$

2.3 XPS 测试结果

表 2 中列出各样品的 XPS 测试数据。将各特征峰能量值与各种铜氧化物(包括单质 Cu 和 H_2O) 的 XPS 电子结合能标准数据^[8] 综合对照, 并根据半高宽 FWHM 的大小和 Cu(II) 化合物的 Cu 2p 电子有明显的震激峰、而 Cu (I) 没有这种震激峰的特征, 来判断两种钝化膜的 组分。当取样电势在一次钝化区和 AP II

表 1 各样品的 XRD 测试数据

A		B		B [*]		C		D		E		Cu ₂ O
2θ/(°)	I/I ₀	2θ/(°)	I/I ₀	2θ/(°)	I/I ₀	2θ/(°)	I/I ₀	2θ/(°)	I/I ₀	2θ/(°)	I/I ₀	
36.3	8	36.1	8	36.4	14	36.3	6	36.5	7	36.4	7	36.4
42.3	8	42.3	8	42.4	10	42.2	6	42.4	7	42.1	7	42.3
61.5	8			61.3	9	61.5	6	61.5	7	61.0	7	61.3
72.8	9			73.2	9	73.5	5	73.1	8	73.4	8	73.5
29.8	7			29.5	7	29.2	5			29.5	5	29.5
				77.3	8	77.5	6					77.3

* $t_a = 15 \text{ min}$

表 2 铜阳极膜的 XPS 特征峰数据

No.	$\theta/ (^{\circ})$	Cu 2 <i>p</i> _{3/2}			O 1 <i>s</i>			CuL VV	Cu 2 <i>p</i>	
		<i>BE</i> / eV	<i>FWHM</i> / eV		<i>BE</i> / eV	<i>FLHM</i> / eV		<i>KE</i> / eV	震激峰	
A	15	932. 3	1. 40		530. 1	531. 2	1. 70	916. 9	无	
B	15	932. 4	1. 45		530. 2	531. 0	2. 20	916. 8	无	
C	15	933. 8	3. 30		529. 7	531. 0	3. 10	917. 3	强	
	45	933. 8	3. 30		529. 7	531. 1	3. 25	917. 3	强	
	60	934. 0	3. 30		531. 3	529. 8	3. 40	917. 2	强	
F	15	933. 4	3. 75		529. 7	531. 0	533. 1	3. 55	918. 1	强
	45	933. 6	3. 55		531. 3	529. 8	532. 8	4. 00	918. 0	强
	60	933. 6	934. 4	3. 65	531. 5	529. 9	533. 2	4. 50	918. 0	强
F ['] *	15	934. 0	933. 3	3. 60	531. 2	529. 8		3. 80	917. 9	强
	45	934. 1	933. 5	3. 80	531. 8	529. 9		4. 05	917. 2	中
	60	933. 1	934. 6	2. 80	532. 5			3. 20	916. 9	弱

* $t_a=30\text{ min}$

上升区时, 由 Cu2p_{3/2} 谱峰(无震激峰)和 CuL VV 俄歇峰可判断膜中仅有亚铜氧化物; 而 O 1s 谱峰却呈现主峰和肩峰, 表明除 Cu₂O (标准值 530.4eV) 外, 还有 Cu₂O•H₂O(标准值 531.4eV). 当取样电势在二次钝化区时, 在阳极膜中含有 CuO、Cu(OH)₂ 和 H₂O(ad)。

采用高斯曲线拟合法对二次钝化膜的 O 1s 谱峰进行解叠(图 3), 求得各组分的相对物质的量(CuO 的量设定为 1)列于表 3 中。结果表明, 随着 θ 角(入射电子束与样品表面法线的夹角)的增大, 即探测深度的减小, Cu(OH)₂ 和 H₂O(ad) 相对于 CuO 的量均增大, 在全钝化膜中增大得尤为明显。长时间极化, 膜表面吸附了大量水分子。

2.4 实验结果分析

2.4.1 两种钝化膜的组成

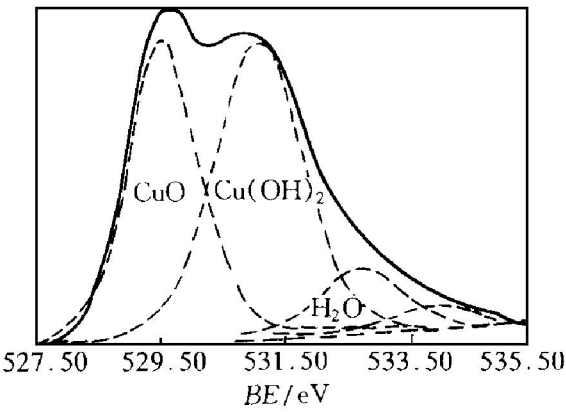
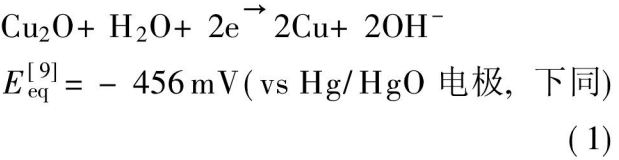


图 3 样品 C 的 O 1s 谱峰($\theta=15^{\circ}$)的解叠

表 3 铜二次钝化膜的 XPS 分析结果

样品	$\theta/(^{\circ})$	CuO	Cu(OH) ₂	H ₂ O
C	15	1	0.566	0.250
C	45	1	0.638	0.303
C	60	1	0.688	0.320
F	15	1	0.526	0.396
F	45	1	0.759	0.648
F	60	1	0.955	1.01
F [']	15	1	0.544	0.512
F [']	45	1	0.960	1.57
F [']	60	1	1.01	3.13

XRD 测试结果表明铜阳极一次钝化膜由 Cu₂O 组成, 而 XPS 测试结果进一步表明除 Cu₂O 外还有 Cu₂O•H₂O。图 2 中的电势平阶 CF I 发生亚铜氧化物的还原:

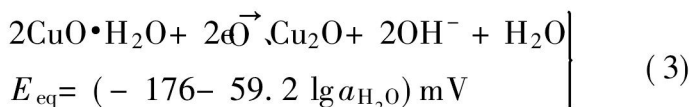
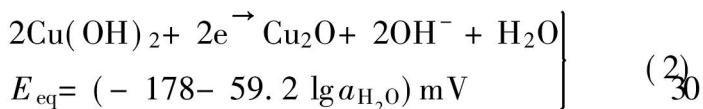


由 A 和 B 电势点下 CF I 平阶电量的大小可计算出亚铜膜的厚度在 10² nm 数量级, 且随极化时间的延长而增加。

XRD 测试结果表明二次钝化膜中仍含有 Cu₂O 组分, 而 XPS 测试结果表明膜中主要组分是 CuO 和 Cu(OH)₂, 由此, 我们认为二次钝化膜由 Cu(I) 内层和 Cu(II) 外层组成, 且 CuO 和 Cu(OH)₂ 混存于外层中。

二次钝化膜的恒电流还原曲线有两个电势平阶 CF I 和 CF II, 后者前端的极小点是晶相

开始还原需要附加超电势引起的。把各种可能反应的 $E_{\text{eq}}^{[6, 9]}$ 值和 CF II 平阶电势进行比较, 只有下列两反应的 E_{eq} 值比图 2 中曲线 C 和 D 的 CF II 平阶电势稍正, 并且近乎相等:



所以我们推测在电极过程很缓慢的条件下, CuO 先经一前置转化步骤变成更易被还原的 $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 然后与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 一起同在 CF II 平阶下被还原为 Cu_2O , Cu_2O 再在 CF I 平阶下被进一步还原。

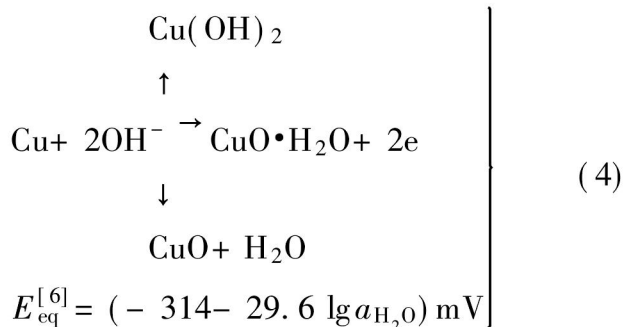
由 CF I 和 CF II 平阶的电量计算出二次钝化膜的表观厚度也在 10^2 nm 数量级, 其中半钝化膜的厚度约为全钝化膜的 5 倍。随着极化时间的延长, 内外层厚度的变化一般不大 (F 电势点下内外层厚度有规律地增加, 且变化主要在内层)。

2.4.2 Cu(II) 物相形成历程探讨

由反应 (2) 和 (3) 的 E_{eq} 值可知, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 有同等的热力学稳定性, 平衡时能等量共存; 由表 3 可知, 随着膜的生长, $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuO}$ 含量比增大且有接近 1 的趋向, 所以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 CuO 可能都是由 $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 转化产生的, 这使得两者可以在第二钝化区 700mV 的大范围内共生。 $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 部分转化为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 其余部分在进入晶格时脱去水分子变成更稳定的 CuO 。由于膜生长速率随着膜的增厚而减小, $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 向 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 转化得越来越充分, 使 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuO}$ 含量比增大。特别是在全钝化区, 反应电流迅速下降到很小的值, 膜表面生长速率很慢, $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuO}$ 含量比约等于 1。

由两个阴极平阶电量与极化时间的关系可知, 内层 Cu_2O 没有被进一步氧化的迹象, 而 $\text{Cu}(\text{II})$ 外层在浓碱中化学溶解的同时得到了重建甚至进一步生长, 这表明 $\text{Cu}(\text{II})$ 产物是由铜氧化产生的。于是, 我们提出如下电化

氧化-表面转化历程



3 结论

(1) 铜在浓碱溶液中的一次钝化膜由 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 组成, 膜的厚度随极化时间的延长而明显增长。

(2) 铜的二次钝化膜由 Cu_2O 内层和 $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{ad})$ 外层组成, 且随着膜的生长, $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuO}$ 含量比增大。吸附水富集在膜的表层。膜厚度受极化时间的影响一般不大。

(3) $\text{Cu}(\text{II})$ 物相的生成可用电化学氧化-表面转化历程进行较合理的解释。

参考文献

- Shoesmith D W, Sunder S, Bailey M G *et al.* J Electroanal Chem, 1983, 143(1): 153.
- Becerra J G, Salvarezza R C, Arvia A J. Electrochim Acta, 1988, 33(5): 613.
- Aruchamy A, Zhou G D, Fujishima A. J Electroanal Chem, 1988, 244(2): 333.
- Hamilton J C, Farmer J C, Anderson R J. J Electrochem Soc, 1986, 133(4): 739.
- Abrants L M, Castillo L M, Nornan C, Peter L M. J Electroanal Chem, 1984, 163(1): 209.
- Perez S M, Barrera M, Gonzalez S *et al.* Electrochim Acta, 1990, 35(9): 1337.
- L'vove L A, Dubrovskii A P. Iss Led Obl Khim, 1971, 2: 99.
- Wagner C D, Riggs W M, Davia L E *et al.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie: Perkin Elmer, 1979.
- Pourbaix M. Lecture on Electrochemical Corrosion. New York: Plenum press, 1973: 130. (下转 87 页)

型, 适用于多种兼容微机运行。

(3) 考虑了晶体的微观变形机制, 所建立的方法不仅适用于面心立方金属板材, 也适用于体心立方金属板材的成型性参数预测, 对于工业“在线”监控应用有重要的使用价值。

参考文献

1 Bunge H J, Schulz M, Gresik D. Calculation of the Yield Lo-

cus of Polycrystalline Material According to the Taylor Theory. *Peine+ Salzgitter Berichte. Sonderheft*, 1980.

2 Bunge H J, Robert W T. *J Appl Cryst*, 1969, 2: 116.

3 Park N J, Klein H, Bunge H J. Program system for Physical properties Calculation. TU Clausthal, Germany. 1994.

4 Lequeu P, Jonas J. *J Met Trans*, 1988, 19A: 107.

5 何崇智. 稀有金属, 1995, 19: 148.

6 施小龙, 葛玉宝, 邓明辉. 库函数快速参考. 北京: 北京学苑出版社, 1994.

PREDICTION OF FORMABILITY PARAMETERS OF SHEET METALS

Wang Chaoqun

Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088

ABSTRACT Based on the development of the Quantitative Texture Analysis (QTA) of materials, the calculation of formability parameters such as plastic strain ratio R and the Taylor factor M of sheet metals from series expansion Coefficients of texture have been studied. A simplified mathematic model has been proposed by choosing suitable physicomathematic model, and a new method to calculate formability parameters of texture metal materials has been given using Bunge symbol system and crystallography process method. The prediction results agree well with experimental data from a steel sheet.

Key words formability parameters software system texture ODF R M

(编辑 黄劲松)

(上接 48 页)

ANODIC PASSIVATING FILM OF COPPER IN CONCENTRATED NaOH SOLUTION

He Jianbo, Li Xueliang, Lin Jianxin

Institute of Chemical Engineering,

Hefei Polytechnical University, Hefei 230009

ABSTRACT The anodic passivating films formed on copper surface in concentrated NaOH solutions have been investigated by galvanostatic reduction and X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The result showed the first passive film on copper surface is made up of Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, and the second is made up of a base Cu_2O layer and an upper $\text{CuO} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{ad})$ layer in which the proportions of these three components display regular depth change. The formation mechanism of $\text{Cu}(\text{II})$ oxide film was also discussed.

Key words passivating film alkaline media copper

(编辑 吴家泉)