

文章编号:1671-6833(2004)04-0060-04

# 硫酸介质中铜阳极钝化的电化学研究

韩志慧, 陈俊英, 李新宝, 张景伟, 刘国际

( 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

**摘 要:** 利用动电位扫描技术, 研究了铜阳极在硫酸介质中的电化学行为, 考察了不同电解液浓度、不同保持时间、不同保持电位以及电解液中分子氧及  $\text{Cu}^{2+}$  的存在对铜阳极循环伏安曲线的影响. 结果发现: 电解液中分子氧及  $\text{Cu}^{2+}$  的存在、较长的保持时间、较正的保持电位均能使峰电流增大, 有利于金属的钝化; 不同浓度  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中形成的钝化膜都有两层组成, 但其组成不同, 并对铜的钝化机理作了进一步的推断.

**关键词:** 铜阳极; 钝化; 硫酸介质; 循环伏安

**中图分类号:** TQ 150

**文献标识码:** A

## 0 引言

金属铜作为一种重要的工业材料, 其应用十分广泛, 而铜在不同的环境下容易发生钝化, 因此研究铜在不同介质中的钝化行为具有重要的理论意义和实际价值<sup>[1]</sup>. 利用电化学技术研究铜的钝化行为, 目前的研究主要是考察碱性条件下<sup>[2]</sup>的电化学行为. 酸性介质中, 诸如在  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{HCl}$  及其它弱酸性介质中铜钝化行为的研究<sup>[3,4]</sup>, 相关的文献报道不多. 而在浓酸尤其是在浓硫酸介质中, 研究铜钝化的电化学行为的文献更少. 早期对于铜在酸性溶液中的腐蚀特性, Bertocci, Bockris<sup>[5]</sup> 等人做过较系统的研究, 认为在稀酸溶液中, 主要的阳极过程是金属铜的溶解; E. M. M. Sutter<sup>[6]</sup> 也证实铜在稀酸溶液中会溶解给出可溶性的盐, 而没有钝化膜的形成, 但随着酸浓度的增加会发生钝化行为; 近年来一些学者已观察到金属铜在含氧性酸中浸泡时, 电极表面有铜氧化物的钝化膜形成, 更进一步指出该钝化膜是由外层  $\text{CuO}$  覆盖在内层  $\text{Cu}_2\text{O}$  上组成的. 还有一些作者观察到铜表面形成的钝化膜呈现  $n$  型或  $p$  型半导体特性<sup>[7]</sup>. 对于铜的钝化机理, 更多的倾向于溶解-沉积机理, 但由于其复杂, 至今未得到一致的结论. 作者利用动电位扫描技术研究了铜阳极在硫酸介质中的电化学行为, 通过对铜阳极在不同浓度电解液、不同保持电位及不同保持时间等条件下测得的循环伏安曲线的比较, 得出了一些有意义的结论, 并对铜

的钝化机理做了进一步的推断.

## 1 实验方法

实验在标准的三电极体系电解池中进行, 工作电极为单晶铜电极, 由 99.99% 光谱纯铜组成, 电极底部由铜导线焊接引出, 周围及底部用环氧树脂密封, 电极表面积为  $9 \text{ mm}^2$ . 实验所用药品均为分析纯, 电解液用二次水配制. 参比电极为  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$  电极, 参比电极有两个: ①应用于  $6 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  介质中,  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/6 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ , 电极电位为  $+380 \text{ mV vs SCE}$ ; ②应用于  $1 \sim 0.25 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  介质中,  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/0.5 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ , 电极电位为  $+420 \text{ mV vs SCE}$ ; 辅助电极采用  $1.2 \text{ cm} \times 1.1 \text{ cm}$  Pt 片. 实验前先用水砂纸打磨出纯铜晶面, 再用金相砂纸抛光, 然后用二次水冲洗, 立即浸入除过氧气的电解液中, 然后在  $-0.6 \text{ V}$   $6 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中阴极极化  $5 \text{ min}$ , 以使电极表面氧化物还原. 实验均在室温下进行, 电极电势由恒电位仪控制, 三角波电位扫描信号由信号发生器给出.

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 标准循环伏安曲线

图 1 为铜电极在  $6.0 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  介质中得到的典型动电位单个三角波扫描伏安曲线, 扫描速率固定在  $0.04 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . 扫描起始电位为  $-0.6 \text{ V}$ , 曲线中正向电位扫描时, 在  $-0.13 \text{ V}$  附

收稿日期: 2004-08-10; 修订日期: 2004-09-20

基金项目: 河南省科技攻关项目(0124090444)

作者简介: 韩志慧(1970-), 女, 河南省南阳市人, 郑州大学讲师, 博士研究生, 主要从事电化学及超临界流体技术研究.

近出现一个阳极电流峰,标志存在钝化过程;在更正的电位下( $E > -0.13\text{ V}$ ),曲线呈现一基线稳态电流,表明电极处于钝化状态.反向电位扫描时,发现在 $-0.53\text{ V}$ 附近出现一个阴极电流峰,这两个峰与电极表面氧化膜的形成及还原有关.

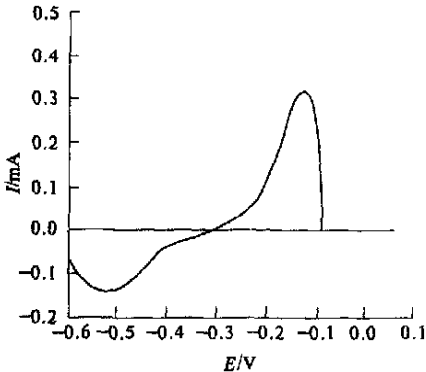


图1 标准循环伏安曲线

Fig. 1 Standard cyclic voltammogram curve

金属的钝化现象只是一种“界面现象”,因此金属的钝化容易受许多因素的干扰.考虑到诸多因素会影响循环伏安曲线的特性,诸如:电极预处理方式、循环扫描的次数、电解液的浓度、电解液中总的离子强度、转换电位以及电位扫描速率等等,因此本文的实验条件限定在固定电极预处理方式,动电位扫描采用单个三角波电位扫描,电位扫描速率固定在 $0.04\text{ V s}^{-1}$ ,实验过程中保持氩气气氛,每次实验之后重新换电解液等.

2.2 电解液中分子氧及  $\text{Cu}^{2+}$  的存在对循环伏安曲线的影响

图2为Cu电极在 $6\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中,于 $+0.1\text{ V}$ 保持电位下测得的伏安曲线.在 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中,铜的溶解动力学是一个双步骤单电子的传递反应<sup>[4]</sup>.

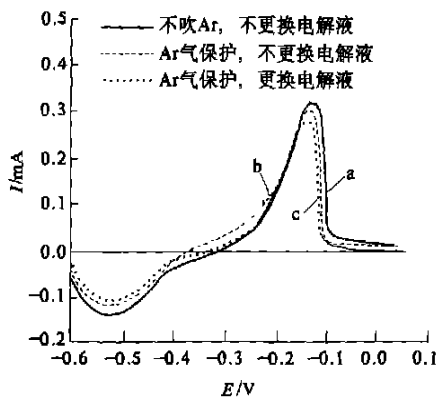
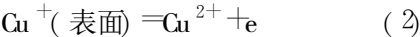
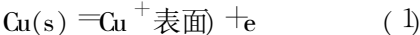
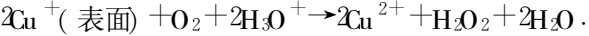


图2 分子氧对伏安曲线的影响

Fig. 2 The effect of molecular oxygen on cyclic voltammogram curve

由反应式1)产生的 $\text{Cu}^+$ 一直存在于电极表面,并不扩散进溶液中.当Cu的溶解过程与分子氧在铜电极表面的还原过程同时进行,  $\text{Cu}^+$ 可以直接被分子氧化,发生化学反应而与第2)步产生 $\text{Cu}^{2+}$ 的电化学反应进行竞争.



因此分子氧的存在可增加溶液中氧化-还原中心的电化学活性,从而使峰电流增大.比较a与b,在相同的保持时间条件下,b的峰电流不论是氧化峰还是还原峰都相应地比a小许多,而比较b与c,由于每次实验之后重新换电解液,避免了由于连续使用同一电解液造成溶液中 $\text{Cu}^{2+}$ 的累积,避免了总的离子强度增大.因此c的峰电流比a要小.

2.3 不同保持时间下伏安曲线的比较

图3为Cu在 $6\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中,于钝化区电位 $0\text{ V}$ ,实验过程中保持Ar气氛,每次实验之后重新换电解液条件下,分别保持 $0\text{ s}$ ,  $30\text{ s}$ ,  $120\text{ s}$ ,测得的循环伏安曲线.由图3可明显看出,从 $0\text{ s}$ 到 $120\text{ s}$ ,随着保持时间的延长,伏安曲线中还原峰的峰电流依次增大,而且峰电位也发生了移动,  $I_{p,c}$ 以 $0.09\text{ mA}(0\text{ s}) \rightarrow 0.12\text{ mA}(30\text{ s}) \rightarrow 0.15\text{ mA}(120\text{ s})$ 依次增大;而 $E_{p,c}$ 以 $-0.55\text{ V}(0\text{ s}) \rightarrow -0.56\text{ V}(30\text{ s}) \rightarrow -0.57\text{ V}(120\text{ s})$ 依次减小.Cu电极在 $6\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中,活化区电位 $-0.3\text{ V}$ 时,同样条件测得伏安曲线也出现类似的规律.这是由于随着保持时间的延长,阳极溶解生成的氧化物增多,使得氧化膜加厚,阻止Cu阳极的进一步溶解.因此Cu阳极溶解必须越过这一势垒,在更正的电位下才能氧化.反过来,由于这一势垒的存在,膜的还原同样需要在更负的电位下才能进行.因此,同浓度的电解液,同一保持电位下,随

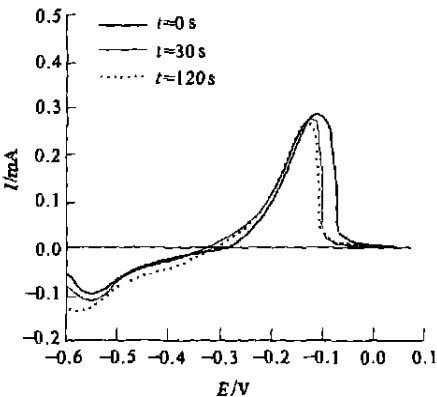


图3 不同保持时间下伏安曲线的比较

Fig. 3 The difference of cyclic voltammogram curve under different holding time

保持时间的延长, 出现  $E_{p,a}$  正移,  $E_{p,c}$  负移的规律. 峰电流的增大也是由于随着保持时间的延长, Cu 电极上钝化膜不断生长加厚造成的.

2.4 不同保持电位下伏安曲线的比较

图 4 为 Cu 电极在  $3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  电解液中, 保持电位依次为  $-0.5, -0.3, -0.1\text{ V}$  下测得的伏安曲线. 比较不同保持电位对应时间下的伏安曲线, 可明显看出, 随着保持电位的正移, 在对应的保持时间下, 氧化峰与还原峰均加宽变高.  $E_{p,a}$  正移,  $E_{p,c}$  负移,  $I_{p,a}$  及  $I_{p,c}$  明显增大. 这也是由于较高的保持电位更有利于金属的氧化溶解及膜的电化学还原. 一方面, 由于化学溶解反应生成可溶性离子, 使电解液总的离子强度增大, 从而增加氧化-还原中心的电化学活性, 导致峰电流增大. 另一方面, 在较高的保持电位下, 氧化膜形成的较快且厚. 但由于存在膜的化学溶解过程, 对膜的电化学还原构成竞争, 使得氧化峰峰电流衰减为零的速度减慢, 造成峰形加宽. 因此, 对于同一浓度电解液, 保持电位越正, 越有利于金属的钝化.

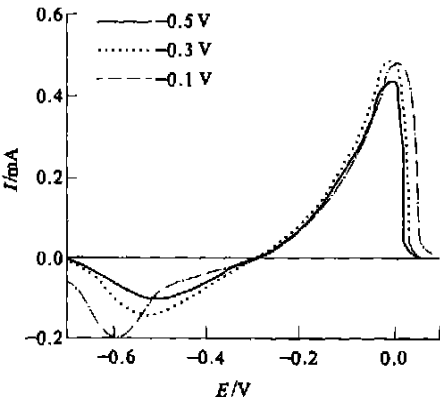


图 4 不同保持电位下伏安曲线的比较

Fig. 4 The difference of cyclic voltammogram curve under different holding positive potential

2.5 不同电解液浓度下伏安曲线的比较

图 5(a) (b) (c) 为 Cu 分别在在  $6, 1, 0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  电解液中,  $0\text{ V}$  电位, 保持时间  $0\text{ s}$  下的伏安曲线图. 当保持电位为  $0\text{ V}$  时, 对  $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  电解液而言, 处于 Cu 的钝化电位区. 而对于  $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  及  $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的电解液, 则处于 Cu 的活化电位区. 由上图可明显地看出: 随着电解液浓度的减小, 氧化峰明显加宽加高,  $E_p$  电位范围也越大, 越移向更正的电位. 这是由于电解液浓度越小, 越有利于膜的化学溶解, 钝化膜生成减慢, 从而使氧化峰移向更正的电势范围内, 峰形加宽. 但这时钝化膜的结构已与较浓的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  电解液中形成钝化膜的结构有所不同. 在较浓的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中, 生成的钝化膜较厚, 外层较疏松, 可以在电解液中自行脱落, 外观呈砖红色, 表明钝化膜的结构由两层组成, 内层为  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  致密氧化膜, 外层则为可溶性混合物组成, 包括硫酸铜及酸式硫酸铜. 在浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中  $[\text{HSO}_4^-]$  比  $[\text{SO}_4^{2-}]$  要大得多, 说明外层膜大部分为酸式硫酸铜. 在较稀的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中, 发现生成的钝化膜薄且致密, 外观稍发黑色, 而且许多人已观察到  $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  晶体的存在<sup>[9]</sup>. 表明在稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中, 生成的钝化膜也包括两层: 内层仍然为  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ , 只是  $\text{CuO}$  含量稍有增加, 外层则由可溶性的盐类转化为  $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  晶体.

在正扫与反扫时, 可以看到: 溶液越稀, 两支曲线对应峰电流相差越悬殊, 还原峰电流减小. 表明稀溶液有利于膜的化学溶解, 有利于可溶性的反应物向溶液本体扩散, 在同一浓度的溶液中, 随着时间的延长, 还原峰电流逐渐加大, 峰电位正移. 在  $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硫酸电解液中, 当保持时间大于  $120\text{ s}$  时, 伏安曲线反扫时出现一个正向“滞

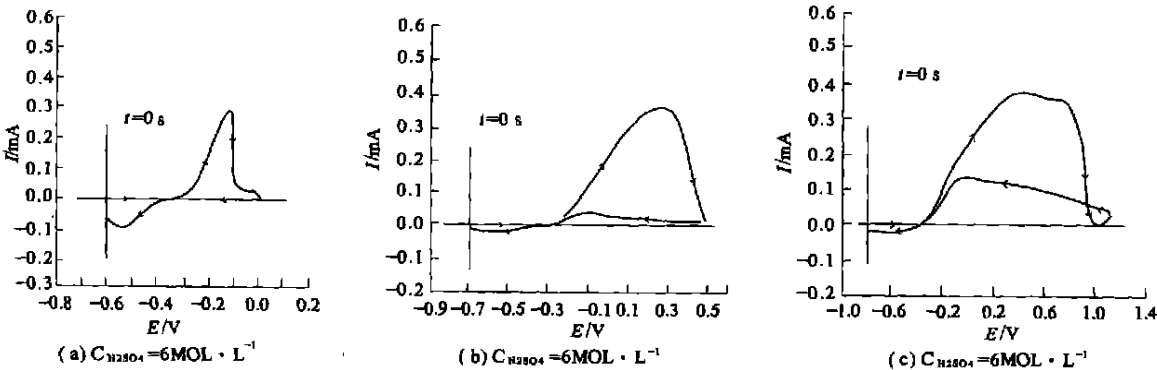


图 5 不同电解液浓度下伏安曲线的比较

Fig. 5 The difference of cyclic voltammogram curve in different electrolyte concentration

环’，电解液浓度越小，正向‘滞环’越大，保持时间越长，正向‘滞环’越大。循环伏安曲线中正向‘滞环’的出现，表明单个三角波扫描回扫时极化降低，通常认为这与晶核的形成和成长有关，由此证实在稀的电解液中，铜电极上生长的钝化膜外层结构主要由  $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  晶体组成。另外，当  $\text{H}_2\text{SO}_4$  电解液由  $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  降至  $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，三角波扫描的范围大大加宽，并且正移。可以推断不论溶液浓度多小，铜电极在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  电解液中都有可能发生钝化，只是钝化膜的生成速率不同， $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度越小，钝化膜的生成越慢，钝化电位的范围扩大，氧化峰越高，峰形变宽，还原峰电流越小。

3 结论

利用电化学中循环伏安技术测试了铜阳极在不同电解液浓度不同保持时间下的伏安曲线，可以得出如下结论：

- (1) 电解液中分子氧及  $\text{Cu}^{2+}$  的存在都会增加电解液中氧化还原中心的电化学活性，导致  $I_{p,a}$ 、 $I_{p,c}$  增大， $E_{p,a}$  正移， $E_{p,c}$  负移。
- (2) 同一浓度的电解液中随着保持时间的延长，保持电位的正移，发现  $I_{p,a}$ 、 $I_{p,c}$  增大， $E_{p,a}$  正移， $E_{p,c}$  负移，表明保持时间的延长及较正的保持电位有利于金属的钝化。
- (3) 在较稀的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  电解液中，伏安曲线反扫时会有一正向‘滞环’出现，而且‘滞环’随时间的延长及电解液浓度的减小而增大，这可能是转化反应和结晶过程引起的极化现象，意味着较稀和较浓的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  电解液中生成钝化膜的结构有所不同。
- (4) 通过对多种条件下铜的伏安曲线的比

较，发现在不同浓度  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中形成的钝化膜都有两层组成，但其组成不同，浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中形成的钝化膜内层为  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ ，外层主要是可溶性的盐类硫酸铜及酸式硫酸铜；在较稀的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中，钝化膜内层为  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ ，只是  $\text{CuO}$  的含量有所增加，外层为可溶性盐类转化成的  $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  晶体。

参考文献：

[ 1 ]  维廷亮，李  玉，许庆利，等. 间接电化学制苯甲醛最佳工艺条件的研究[J]. 郑州大学学报(工学版)，2004, 25( 2 ) : 7~9.

[ 2 ]  BURKE LD, AHERN MJ G, RYAN T G. An investigation of the anodic behavior of copper and its anodically produced oxides in aqueous solutions of high PH[J]. J of Electrochem Soc, 1990, 137( 2 ) : 553~561.

[ 3 ]  NOVAK M, SZUCS A. A photoeffect on a Cu anode during electropolishing[J]. J of Electroanal Chem., 1986, 210( 2 ) : 229~236.

[ 4 ]  SHANLEY C W, HUMMEL R E, VERINK E D. Differential reflectometry of copper[J]. Corros Sci., 1980, 20( 4 ) : 481~487.

[ 5 ]  BURKE L D. Comprehensive treatise of electrochemistry [ M ]. New York : plenum Press, 1981. 18~112.

[ 6 ]  SUTTER E M M, FLAUD C, HINCOT D. Electrochemical and photoelectrochemical characterization of naturally grown oxide layers on copper in sodium acetate solutions with and without benzotriazole [ J ]. Electrochim Acta, 1993, 38( 10 ) : 1471~1479.

[ 7 ]  GSSLER W. Photoelectrochemical investigation on trigonal selenium film electrodes [ J ]. J of Electrochem Soc, 1980, 127( 8 ) : 1713~1716.

An Electrochemical Study on the Passivation of Copper Anode in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Solution

HAN Zhi -hui , CHEN Jun -ying , LI Xin -bao , ZHANG Jing -wei , LIU Guo -ji

( College of Chemical Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002, China )

**Abstract :** The electrochemical behavior of copper anode in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution is studied by means of cyclic voltammogram technique. The influencing factors such as electrolyte concentration, holding time, holding positive potential and existence of  $\text{O}_2$  and  $\text{Cu}^{2+}$  are examined. The results show the existence of  $\text{O}_2$  and  $\text{Cu}^{2+}$  the longer holding time, the more positive holding potential intensified the peak currents and is beneficial to the metal passivation. In different electrolyte concentrations the passivation film is composed of two layers, but the components are different. The passivation mechanism of copper is further discussed.

**Key words :** copper anodic ; passivation ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolyte ; cyclic voltammogram