

铜电极表面硅烷膜的自组装及其性能研究

黄 令*, 林克发, 杨防祖, 许书楷, 周绍民

(厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用自组装技术在铜电极表面上制备 3 巯基丙基三甲氧基硅烷自组装膜. 红外光谱研究该自组装膜结构, 电化学方法考察 3 巯基丙基三甲氧基硅烷膜在 5% NaCl 溶液中对铜电极的缓蚀性能. 结果表明, 于不同浓度的 3 巯基丙基三甲氧基硅烷乙醇溶液中自组装的硅烷膜表现出较好的抗腐蚀性.

关键词: 3 巯基丙基三甲氧基硅烷; 自组装; 耐蚀性; 缓蚀效率

中图分类号: TG174.1

文献标识码: A

自组装技术在金属腐蚀和防护方面具有潜在的应用前景, 有机硅烷衍生物在羟基化表面形成的自组装单分子膜是自组装膜重要的一类. 它是基于有机硅烷化合物与基底表面羟基的结合, 并伴随着横向 Si-O-Si 的交联而形成一层较厚的膜或隔离层, 这对金属的腐蚀能够起到十分良好的缓蚀作用^[1, 2]. K Aramki 等^[3]在铜电极表面制备了 $\text{HO}(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ 自组装膜并利用三氯硅烷与自组装膜表面的羟基发生反应得到烷基硅氧烷膜. 当它水解时, 由于分子间发生交联, 减少了膜的缺陷, 并同时增加膜的厚度, 从而提高了膜的抗腐蚀性能. G K Jennings 等^[4]研究硫醇分子链长对铜抗蚀性能的影响, 发现增加吸附分子的链长可使铜表面的氧化速率减缓. Yanamoto 等^[5]研究了硫醇分子与铜表面的成键行为, 发现烷基硫醇通过 S 与基底 Cu 原子成键, 化学吸附在铜表面, 形成一层紧密排列的疏水单层膜, 从而表现出良好的耐蚀性.

3 巯基丙基三甲氧基硅烷 ($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$) (MPTS) 的一端具有硫醇结构而另外一端为疏水性的甲氧基. Z Mekhalif 等^[2]研究了 3 巯基丙基三甲氧基硅烷在铜表面自组装膜的表面结构, 认为 3 巯基丙基三甲氧基硅烷是通过 S 与基底 Cu 原子成键, 并有效地提高了金属铜的抗腐蚀性. 由于巯基能在金属铜表面上形成致密、稳定的单分子自组装膜 (SAMs), 故可视为一种高效的缓蚀剂. 自组装

膜 (SAMs) 的性能与金属表面的前处理也有关系^[6]. 本文使用经电化学抛光后的铜电极, 于其表面制备 3 巯基丙基三甲氧基硅烷膜, 分别应用红外发射光谱和扫描电子显微镜研究该膜的表面结构, 电化学方法测定 MPTS 膜 /Cu 电极在 5% NaCl 中的耐腐蚀性能.

1 实验部分

1.1 试剂和溶液

3 巯基丙基三甲氧基硅烷、无水乙醇、氯化钠均为分析纯. 用二次蒸馏水分别配制浓度各为 50 mmol/L、25 mmol/L、5 mmol/L、0.5 mmol/L、0.05 mmol/L 的 3 巯基丙基三甲氧基硅烷乙醇溶液和 5% NaCl 溶液.

1.2 MPTS 自组装膜电极的制备

铜电极 (纯度 99.9% 以上), 工作面积 1 cm^2 , 其余部分用环氧树脂密封制成. 测量前先经 1[#]、4[#]、6[#] 金相砂纸逐级打磨抛光, 然后用丙酮、无水乙醇除油, 经电化学抛光后再用去离子水和无水乙醇冲洗干净. 立即放入不同浓度的 3 巯基丙基三甲氧基硅烷乙醇溶液中组装, 组装时间为 0.5 h 至 24 h, 得自组装硅烷膜电极. 因组装后的铜电极表面也还存在物理吸附的巯基硅烷分子, 须用大量无水乙醇冲洗除去.

1.3 线性极化和塔菲尔极化曲线测量

线性极化曲线测试使用 CH I660A 电化学工作站. 三电极体系, 研究电极为铜电极, 铂电极为辅助电极, 参比电极为饱和甘汞电极. 扫描电位范围为 0.0~0.6 V (vs SCE), 扫描速率 50 mV/s, 测试温度均为 (25 ±1) . 但作塔菲尔极化测量时, 扫速为 0.5 mV/s

1.4 表面结构分析

红外光谱分析使用 Themo Nicolet360 系统. 表面形貌观察用 XL30 ESEM 仪器.

2 结果与讨论

2.1 MPTS 浓度和自组装时间对 MPTS / 铜电极性能影响

图 1 为以不同浓度的 MPTS 溶液组装 24 h 后的铜电极在 5% NaCl 溶液中的线性极化曲线. 如图, 对裸铜电极 (曲线 a), 当电位低于 0.1 V 时, 看不到明显的阳极电流产生, 而当电位大于 0.1 V 时, 反应电流明显上升, 对应于铜的溶解, 并在大约 0.35 V 处出现阳极溶出峰, 溶解时生成了钝化膜 CuCl, 但由于溶液中 Cl⁻ 浓度较高, 故最终形成的是 CuCl₂⁻. 从图 1 曲线 b 至 f 可以看出, 随着 MPTS 浓度的增加, 铜阳极的溶出峰电流逐渐减小, 表明经 MPTS 组装后, 铜电极表面部分位置已被 MPTS 分子占据, 从而阻隔了腐蚀介质, 提高了铜电极的抗腐蚀能力. 其中曲线 b、c 和 d 由于 MPTS 浓度相

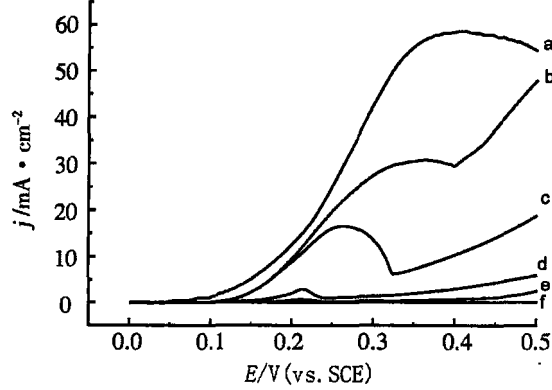


图 1 由不同浓度的 MPTS 组装的铜电极在 5% NaCl 溶液中的线性极化曲线

Fig 1 Polarization curves of the MPTS modified copper electrode assembled with different concentration of MPTS in 5% NaCl solution

MPTS concentration / (mmol · L⁻¹): a) 0, b) 0.05, c) 0.5, d) 5, e) 25, f) 50

对较低, 形成的膜结构可能不完整, 有一定缺陷, 因而在电位扫描过程中, 还会产生阳极腐蚀电流. MPTS 浓度达到 25 mmol/L 和 50 mmol/L 时, 形成的膜结构较为完整, 相应的阳极腐蚀电流已经很小, 表现出明显的抗腐蚀性能.

图 2 为在 50 mmol/L MPTS 溶液中自组装的 MPTS 修饰铜电极于 5% NaCl 溶液中的线性极化曲线. 如图可见, 经 30 min 自组装的铜电极 (曲线 a), 仅当扫描电位大于 0.2 V 时, 才有明显的阳极反应电流产生, 对应于铜的溶解, 并生成钝化膜 CuCl, 但最终产物也是 CuCl₂⁻. 该过程的速率决定步骤是溶液 Cl⁻ 离子至电极表面的扩散^[7].

图 2 中, 曲线 b 的特征与 a 相似, 但铜的溶解峰电流明显降低, 表明经 2 h 组装后, MPTS 膜对铜的溶解有一定的抑制作用. 自组装达 4 h 之后, 形成的膜结构已经相对致密, 显示出更强的抗腐蚀性. 如延长自组装时间至 18 h 甚至 24 h 以后, 阳极峰电流已趋近于零, 说明该自组装膜已可有效的抑制铜的腐蚀.

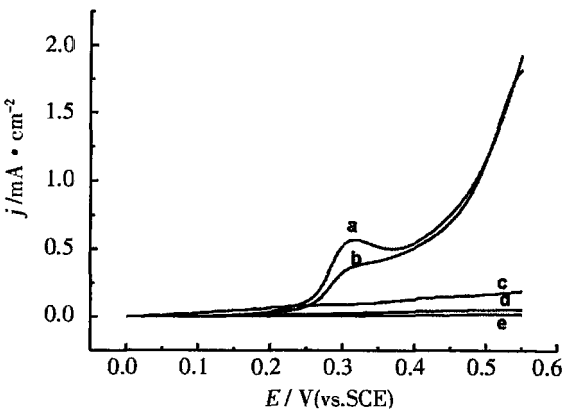


图 2 不同组装时间下铜电极在 5% NaCl 溶液中的线性极化曲线

Fig 2 Polarization curves of MPTS modified copper electrode in 5% NaCl with different assemble time
assemble time/h: a) 0.5, b) 2, c) 4, d) 18, e) 24

图 3 示出 MPTS/Cu 电极在 5% NaCl 溶液中开路电位随时间的变化关系, 如图, 对裸铜电极 (曲线 a), 其开路电位乃随时间的延长而负移, 大约经 1 500 s 后变化才比较缓慢. 但经过 MPTS 自组装后的铜电极 (曲线 b~f), 则其开路电位明显正移, 且随 MPTS 浓度的增加而增加, 特别是由 50 mmol/L

MPTS组装 24h后的铜电极 (曲线 e),其开路电位随时间的变化并不明显,从而表明这一铜电极具有较佳的抗腐蚀性能。

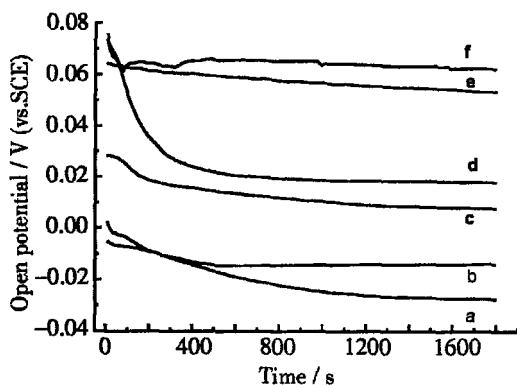


图 3 MPTS/Cu电极在 5% NaCl溶液中开路电位随时间变化

Fig 3 Open potential as a function of time for various MPTS modified copper electrode in 5% NaCl
MPTS concentration / ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$):
a) 0, b) 0.05, c) 0.5, d) 5, e) 25,
f) 50

图 4示出以不同浓度的 MPTS溶液经组装 24h后铜电极在 5% NaCl溶液中的塔菲尔曲线. 自组装膜的缓蚀效率由以下公式计算:

$$= 100 \times (1 - j_{\text{corr}}^0 / j_{\text{corr}}) = 100 \times (1 - R_p^0 / R_p) \quad (1)$$

j_{corr}^0 和 j_{corr} 分别表示裸铜电极和 MPTS/Cu电极的腐蚀电流密度. R_p^0 和 R_p 分别为裸铜电极和 MPTS/Cu电极的平均极化电阻. 相关结果如表 1所列.

据图 4和表 1,裸铜电极的自腐蚀电位为 -109 mV,自腐蚀电流为 $1.87 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. 而当铜电极在 0.005 mmol/L MPTS溶液中组装 24h后,其

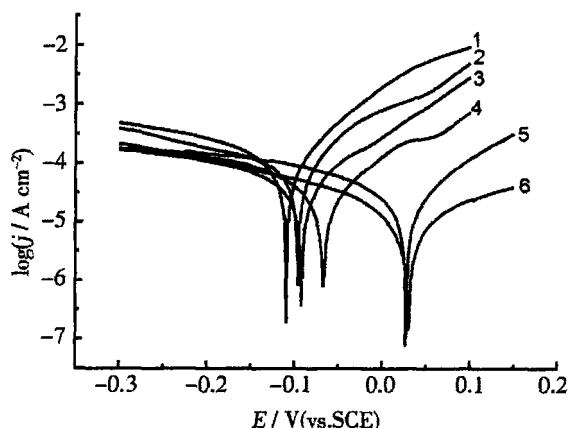


图 4 当不同浓度的 MPTS组装 24 h后的铜电极在 5% NaCl 溶液中的塔菲尔曲线

Fig 4 Tafel curves of various MPTS modified copper electrode in 5% NaCl solution
assembly time: 24 h, MPTS Concentration / ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$): 1) 0, 2) 0.005, 3) 0.05, 4) 0.5, 5) 5, 6) 50

于 5% NaCl溶液中的自腐蚀电位为 -96 mV,自腐蚀电流为 $0.811 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,随着 MPTS浓度的增加, MPTS/Cu电极的自腐蚀电位正移,腐蚀电流下降. 直至 MPTS浓度大于 5 mmol/L时,其自腐蚀电位和腐蚀电流才基本达到稳定. 从表 1还可以看到,铜电极表面经组装 MPTS后,阴极和阳极的极化电阻明显增大,随 MPTS浓度的增加,膜对阴、阳极过程的抑制作用更强烈. 特别是以 50 mmol/L MPTS组装的铜电极,形成的膜已足够致密 (缓蚀效率为 91.6%),可有效阻止溶液中的氧和氯向铜表面扩散,使腐蚀电位发生正移,相应的腐蚀电流下降约一个数量级,从而抗腐蚀性能大大提高.

表 1 MPTS/Cu电极在 5% NaCl溶液中的腐蚀电化学参数和缓蚀效率

Tab 1 Corrosion electrochemical parameters and its inhibition efficiency for the MPTS modified copper electrode in 5% NaCl solution

MPTS /mmol/L	R_C /	R_A /	E_{corr} /mV	I_{corr} / $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	R_p /	/%
0	243.31	214.59	-109	1.87	228.95	0
0.005	303.95	250.63	-96	0.81	277.29	17.4
0.05	588.24	483.09	-91	0.81	535.66	57.3
0.5	757.58	763.36	-67	0.78	760.47	69.9
5	1034.13	909.09	27	0.15	971.61	76.4
50	2610.97	2832.86	31	0.15	2721.91	91.6

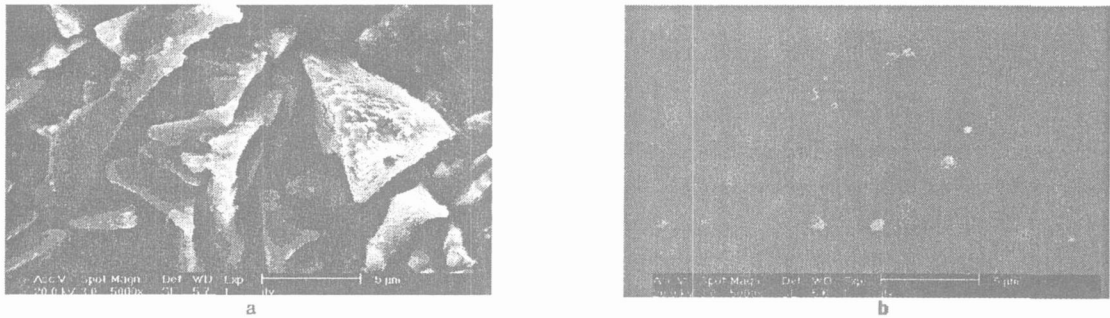


图 5 电化学腐蚀后裸铜电极 (a)和 MPTS/Cu 电极 (b)表面 SEM 照片
Fig 5 SEM images of the bare copper electrode surface (a) and the MPTS modified copper electrode surface (b) after electrochemical corrosion

2 2 裸铜电极和 MPTS/Cu 电极电化学
腐蚀后表面形貌

图 5 为裸铜电极 (a)和经 MPTS (50 mmol/L) 组装 24 h 后的 MPTS/Cu 电极 (b)在 5% NaCl 溶液中线性极化后电极表面的 SEM 照片. 如图可见, 极化后的裸铜电极表面粗糙, 形成大小不一的树枝状的颗粒, 但对 MPTS/Cu 电极, 表面仍然完整未见明显的腐蚀痕迹, 仅存在零星的白色交联硅烷低聚物. 由此而进一步说明, MPTS 膜确能显著提高铜电极的耐腐蚀性能.

2 3 MPTS 自组装膜表面显微红外分析

图 6 示出裸铜表面和 MPTS 自组装膜表面红外反射吸收光谱, 如图可见, 两者的红外反射吸收谱线存在明显不同, 虽然, 各谱线都出现表征二氧化碳的伸缩振动峰 ($2\,360\text{ cm}^{-1}$), 但该峰可能是由于空气中的 CO_2 产生的, 对 MPTS 自组装膜, 在波数为 $3\,286\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,397\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰被指认为缔合羟基峰, 波数为 $2\,926\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰被指认为亚甲基的伸缩振动峰, 波数为 $1\,070\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,026\text{ cm}^{-1}$ 的是线性聚硅氧烷的 Si-O-Si 键的吸收峰^[8], 这说明组装过程中硅烷可能自我交联形成了线性低聚物. 再者, 谱图中未出现 C-S 振动峰和 S-H 振动峰, 这可能是巯烷基硅烷在铜表面以 S-Cu 方式吸附^[2]. 对比图 6 曲线 b 和 c 可知, 由 50 mmol/L MPTS 形成的膜, 其红外谱线各峰明显高于 0.5 mmol/L MPTS 形成的膜, 而且, 前者出现了缔合羟基峰的红移 ($3\,286.11\text{ cm}^{-1}$ $3\,397.58\text{ cm}^{-1}$) 和 Si-O-Si 键的吸收峰的蓝移 ($1\,070.69\text{ cm}^{-1}$ $1\,026\text{ cm}^{-1}$).

此说明 MPTS 浓度越高, 由于 Si-O-Si 横向结合, 相互交联越多, 导致空间位阻效应更加强烈影响并弱化缔合羟基峰的振动, 一定程度上可以掩盖组装结构的缺陷, 增加膜的覆盖度和致密性, 从而提高了组装膜的抗腐蚀性能.

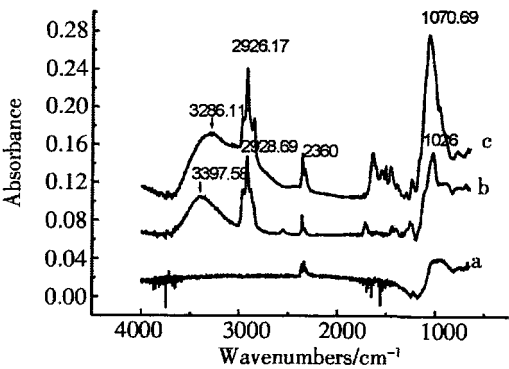


图 6 MPTS 自组装膜表面显微红外反射吸收谱图
Fig 6 FT-IR spectra of the MPTS films modified on copper
MPTS concentration $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$:
a) 0, b) 0.5, c): 50

3 结 论

- 1) 铜电极在 50 mmol/L MPTS 乙醇溶液中组装 24 h, 得到的 MPTS 自组装膜能显著提高铜电极的耐蚀性, 与裸铜电极相比, 腐蚀电位正移 140 mV, 腐蚀电流降低一个数量级, 其缓蚀效率为 91.6%.
- 2) 巯丙基硅烷在铜表面可能以化学吸附方式强烈吸附到铜表面, 同时 Si-O-Si 键以相互交联形式形成了线性低聚物, MPTS 浓度越高, 其膜越致密.

参考文献 (References):

- [1] Sinapi F, Forget L, Delhalle J, et al Self-assembly of (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane on polycrystalline zinc substrates towards corrosion protection [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 405: 186
- [2] Mekhalif Z, Sinapia F, Delhalle J. XPS and electrochemical evaluation of two-dimensional organic films obtained by chemical modification of self-assembled monolayers of (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane on copper surfaces[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2002, 22 : 345.
- [3] Itoh M, Nishihara H, Aramaki K The protection of ability of 11-mercaptop-1-undecanol self-assembled monolayer modified with alkyltrichlorosilane against corrosion of copper [J]. *J. Electrochem. Soc* 1995, 142: 1 839.
- [4] Jennings G K, Minro J C, Yong T H, et al Effect of chain length on the protection of copper by n-alkanethiols[J]. *Langmuir*, 1998, 14: 6 130
- [5] Yamamoto Y, Nishihara H, Aramaki K Self-assembled layers of alkanethiols on copper for protection against corrosion [J]. *J. Electrochem. Soc* , 1993, 140: 436
- [6] Sung M M, Sung K, Chang G K, et al Self-assembled monolayers of alkanethiols on oxidized copper surfaces [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 2 273 ~ 2 277.
- [7] Wikiel K, Osteryoung J. Corrosion measurements using microelectrodes [J]. *J. Electrochem. Soc* , 1988, 135: 1 915.
- [8] Wu Jing-guang(吴谨光). *The Technique and Application of Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy* [M]. Beijing: Literature Press of Science and Technology, 1996.

Structure and Corrosion Electrochemical Properties of Self-assembled (3-Mercaptopropyl) Trimethoxysilane Films on Copper Electrode

HUANG Ling^{*}, L N Ke-fa, YANG Fang-zu, XU Shu-kai, ZHOU Shao-min

(*Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, china*)

Abstract: A self-assembled monolayer of (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTS) was formed on an electrochemical polished copper surface electrode. The corrosion protection abilities of the monolayer were evaluated in 5% NaCl solution using electrochemical linear polarization. The effects of deposition time and silane concentration on corrosion of copper were also discussed. The surface structure of MPTS films was measured by FT-IR and SEM. It was found that the corrosion resistance of copper was reduced markedly owing to the MPTS monolayer formation on copper. The MPTS monolayer retarded the reduction of dissolved oxygen and inhibited the growth of copper oxide in the NaCl solution. FT-IR results indicated the linkages of siloxane on copper surface. The presence of $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ increased the inhibition efficiency at every concentration.

Key words: Self-Assembled Monolayers (SAMs), (3-Mercaptopropyl) trimethoxysilane, Anticorrosion, Inhibition efficiency