

# 用谱学方法研究铜在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 溶液中的腐蚀行为

93-46

## Spectroscopic Investigations of the Corrosion and Forming Film of Copper in $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ Solution

陈昌国

Chen Changguo

黄宗卿

Huang Zongqing

(重庆大学化工学院, 重庆 630044)

TG 146.11  
TG 172.63

**摘 要** 用 FT-IR、UV-Vis 和 XPS 等分子光谱和电子能谱方法研究了铜在  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  溶液中的腐蚀过程, 表面膜的形成及其改性。结果表明, 腐蚀膜主要由  $\text{Cu}_2^+\text{Fe}^3(\text{CN})_6$  (大量) 和  $\text{Cu}_2^+\text{Fe}^2(\text{CN})_6$  (少量) 组成, 并夹杂有  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  和  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。

**关键词** 铜; 铁氰化钾; 表面膜; 红外光谱; 电子能谱

中国图书资料分类法分类号 0657.31

**ABSTRACT** FT-IR, UV-Vis and XPS spectroscopic methods were used for studying the corrosion processes, film formation and improvement of copper in  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  solution. The results shown that the corrosion film is essentially composed of  $\text{Cu}_2^+\text{Fe}^3(\text{CN})_6$  and a little  $\text{Cu}_2^+\text{Fe}^2(\text{CN})_6$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  and  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  are also found in the film, especially in its surface layer.

**KEYWORDS** copper; corrosion; potassium ferricyanide; infrared and electron spectroscopy

### 0 引 言

金属铜在不同介质中的氧化、腐蚀是工程上的一个重要问题<sup>[1]</sup>。为了探索铜的腐蚀过程以及缓蚀剂的作用机理, 人们使用了许多光学和光谱学方法来进行研究<sup>[2-4]</sup>。文献[5]指出, 当铜在  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  溶液中进行电化学氧化时, 其阳极膜的组成随电位的变化而不同。但是, 铜在  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  溶液中无需外加电位也会产生氧化而被腐蚀。本文为此特采用现场 FT-IR 光谱、UV-Vis 漫反射谱及 X-光电子能谱(XPS)对铜在  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  溶液中的腐蚀过程、表面膜的生长与组成进行了研究。

\* 收文日期 1994-10-25

中国科学院腐蚀科学开放研究实验室资助项目。

## 1 实验方法

试样为 99.98% 的电解铜,试剂均为分析纯,腐蚀液为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液。试样为不同大小的铜块,用水砂纸逐级打磨,经乙醇、蒸馏水冲洗后放入腐蚀液浸泡 30 分钟。然后取出用蒸馏水清洗,待其自然干燥后供 UV-Vis 和 XPS 测定之用。红外光谱测量采用现场跟踪方式。

FT-IR 光谱仪为 Nicolet 5DX,配有 Harrick 镜反射附件。现场测量电解池及实验过程详见文献[6]。试样直径为 15 mm。

UV-Vis 光谱仪为 Shimadzu UV-240,用积分球附件测量,MgO 为参比,试样大小为  $40 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 。

XPS 能谱仪为 XSAM800,激发源为  $\text{MgK}\alpha$  (1253.6 eV),曲线拟合由 DS800 数据处理系统完成。电子结合能以  $\text{C}_{1s} = 285.0 \text{ eV}$  为参考标准。收集谱图前样品  $\text{Ar}^+$  (4keV, 500nA, 气压  $8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ) 刻蚀。刻蚀速度约  $1 \text{ nm/min}$ 。试样大小为  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。

全部实验均在室温(25℃)下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 腐蚀过程的现场 FT-IR 反射谱

图 1 是铜在  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  溶液中被腐蚀时现场测得的时间分辨 FT-IR 吸收谱。其中 2000 ~

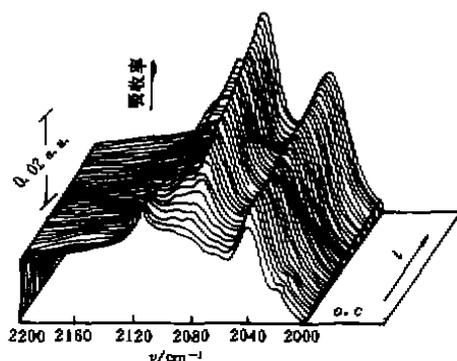


图 1 Cu 在  $0.1 \text{ mol/L Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  溶液中腐蚀时的现场 FT-IR 光谱及其随时间  $t$  的变化

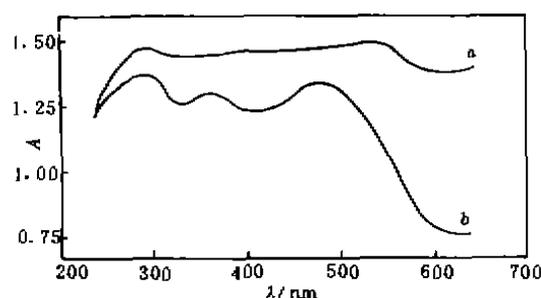
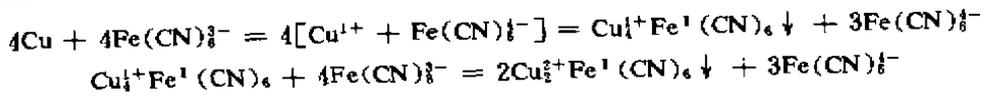


图 2 铜被  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  腐蚀前(a)后(b)的 UV-Vis 漫反射谱

$2200 \text{ cm}^{-1}$  是配体  $\text{C} \equiv \text{N}$  基的振动频率的变化范围,从中可以看出,当溶液中的  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  离子 ( $2115 \text{ cm}^{-1}$ ) 逐渐减小时,在  $2034, 2078, 2098 \text{ cm}^{-1}$  处出现了三个新峰。由于安装电解池时需要调节光路<sup>[6]</sup>,所以,腐蚀的最初过程未能观察到。根据文献[5]中的分析,2078 和  $2098 \text{ cm}^{-1}$  这两个峰应分别归属于  $\text{Cu}_2^+\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CN})_6$  和  $\text{Cu}_2^+\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ 。而  $2034 \text{ cm}^{-1}$  的宽化峰则是  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  和 ( $2036 \text{ cm}^{-1}$ ) 与  $\text{Cu}_2^+\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CN})_6$  ( $2029 \text{ cm}^{-1}$ ) 两个吸收峰的重迭。这证明铜表面的腐蚀膜是一个混合物,  $\text{Cu}_2^+\text{Fe}^{\text{I/II}}(\text{CN})_6$ , 相应的反应为:



这与溶液中存在大量游离的  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  是一致的。

当把铜电极从电解池中取出经蒸馏水冲洗干燥后测量其红外反射谱时,仍可观察到在  $2036, 2115 \text{ cm}^{-1}$  处有两个小峰,这可能是在成膜过程中夹杂有  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  和  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。

### 2.2 腐蚀膜的 UV-Vis 漫反射谱

图 2 是将铜块放入  $0.1 \text{ mol/LK}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液中腐蚀 30 分钟后测得的 UV-Vis 反射谱。显然膜中存在大量的  $\text{Cu}_4^{2+} \text{Fe}^1(\text{CN})_6$  ( $490 \text{ nm}$ )<sup>[8]</sup>, 而  $380 \text{ nm}$  处的弱吸收峰则可能是膜中残留  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  产生的<sup>[7]</sup>。这与 FT-IR 光变的结果基本相符。

### 2.3 腐蚀膜的 XPS 能谱

为了解膜的组成和元素价态,这里主要讨论 Cu 和 Fe 的 X-光电子能谱。

图 3 是腐蚀膜经  $\text{Ar}^+$  刻蚀不同时间后 Cu2p 的 XPS。显然膜中以  $\text{Cu}^+$  ( $933 \text{ eV}$ ) 为主,  $\text{Cu}^{2+}$  ( $934 \text{ eV}$ ) 则量少,且随着刻蚀程度加深,  $\text{Cu}^+$  增加,  $\text{Cu}^{2+}$  减少,这和用前面的反应式分析是一致的。即 Cu 首先被  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  氧化生成  $\text{Cu}_4^+ \text{Fe}^1(\text{CN})_6$  膜,然后才进一步氧化为  $\text{Cu}^{2+}$ 。所以,  $\text{Cu}^{2+}$  在腐蚀膜的外表面最先形成(因直接与  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  接触)。

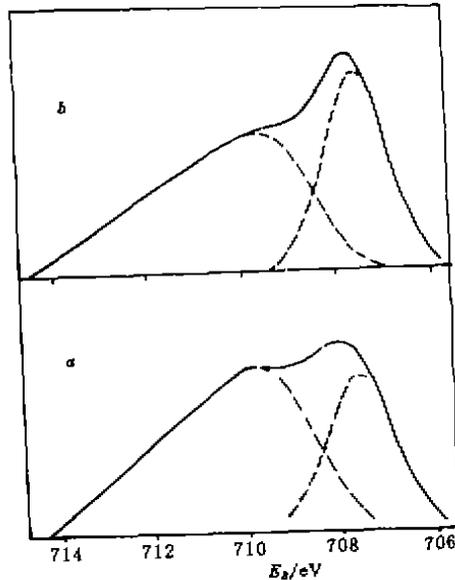


图 3 腐蚀膜的 XPS(Cu2p) 及其分峰结果(虚线)  
 $\text{Ar}^+$  刻蚀, a) 3 分钟; b) 15 分钟

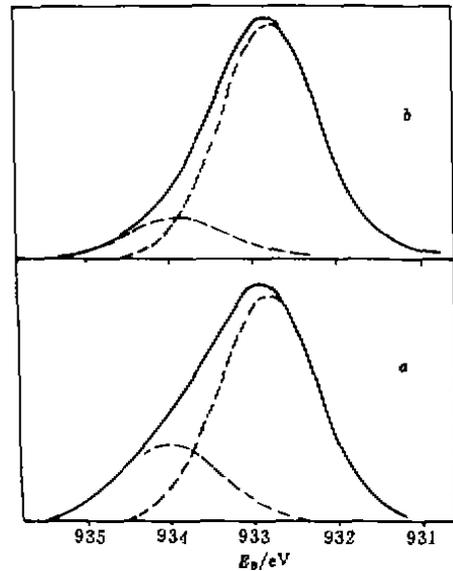


图 4 腐蚀膜的 XPS(Fe2p) 及其分峰结果(虚线)  
 $\text{Ar}^+$  刻蚀, a) 3 分钟; b) 15 分钟

图 4 是腐蚀膜经  $\text{Ar}^+$  刻蚀不同时间后 Fe2p 的 XPS,它是一个典型的  $\text{Fe}^1/\text{Fe}^2$  混合物的能谱图<sup>[9]</sup>。该谱可分离出两个峰:一个为对称的,峰位  $707.5 \text{ eV}$ ,半高宽(FWHM)  $1.5 \text{ eV}$ ;另一个为不对称的“拖尾”峰,峰位高移,FWHM  $3.7 \text{ eV}$ 。它们分别是  $\text{Fe}^1$  和  $\text{Fe}^2$  的特征。根据刻蚀深度变化的影响及图 3 的分析,第一个峰可归属为  $\text{Cu}_4^+ \text{Fe}^1(\text{CN})_6$ 。第二个峰尽管具有  $\text{Fe}^1$  的特征,但其 FWHM 比单一  $\text{Fe}^1$  化合物的 FWHM(一般为  $2.6 \text{ eV}$ ) 要大得多<sup>[8-10]</sup>,而且由其峰面积估算的原子数之比来看,  $\text{Fe}^2$  的量(即残留的  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) 也不应有这么大。所以,第二

个峰实际上可能包括了  $K_3Fe^I(CN)_6$ ,  $K_4Fe^I(CN)_6$  和  $Cu_2^+Fe^I(CN)_6$ 。这与刻蚀情况是相符的,即它们都随刻蚀加深而减少。

#### 2.4 腐蚀膜的改性

当观察铜表面上的腐蚀膜时,发现其颜色比较鲜艳,而 Cu 与  $Fe(CN)_6^{4-}$  接触的时间不同,薄膜的颜色也发生相应的变化。但是,直接形成的腐蚀膜较为疏松,颜色也不均匀。进一步的实验表明 HAc 能改善膜的致密度,  $SCN^-$  可使颜色均匀。综合考虑 HAc,  $SCN^-$  的作用,最后发现在  $0.1 \text{ mol/LK}_3Fe(CN)_6 + 0.5 \text{ mol/LHAc} + 0.05 \text{ mol/LKSCN}$  溶液中生长的膜较好,其颜色与时间有如下关系:

时间 t/min	< 10	~ 15	~ 25	> 60
颜色	红黄	水红	金黄	红棕

进一步用 UV-Vis, FI-IR, XPS 对改性的腐蚀膜进行测定时发现其结构和组成均与原腐蚀膜类似。

### 3 结 论

1) 腐蚀膜由  $Cu_2^+Fe^I(CN)_6$  和  $Cu_3^+Fe^I(CN)_6$  组成,其中夹杂有  $K_3Fe(CN)_6$  和  $K_4Fe(CN)_6$ ,未发现  $Cu_2^+[Fe^III(CN)_6]_2$ 。

2) 腐蚀膜的内层主要是  $Cu_2^+Fe^I(CN)_6$ 。

3) 以  $CN^-$  为红外光谱探针,对鉴别  $Cu^{I+II} \sim Fe^{I/II}(CN)_6^{4-/3-}$  体系有很高的分辨能力。

4) 可在 Cu 表面生长出不同色彩的薄膜。

#### 参 考 文 献

- 1 Leidheiser L H Jr. "The Corrosion of Copper, Tin and Their Alloys", Wiley, New York, 1971, 1 ~ 5
- 2 Heakal F El-Taib and Haruyama S. Impedance Studies of the Inhibitive Effect of Benzotriazole of the Corrosion of Copper in Sodium Chloride Medium, *Corros Sci*, 1980, 20, 887
- 3 Ord J L, DeSemst D J, and Huang Z Q (黄宗卿). An Ellipsometric Study of the Anodic Oxidation of Copper in pH12 Sodium Carbonate, *J Electrochem Soc*, 1987, 134, 826
- 4 Melendres C A, O'Leary T J, and Solis J. Effect of Thiocyanate on the Corrosion and Passivation Behavior of Copper and Iron, *Laser Raman Spectroscopy and Photoelectrochemical Studies*, *Electrochim Acta*, 1991, 36, 505
- 5 陈昌国, 黄宗卿,  $Cu/Fe(CN)_6^{4-/3-}$  界面的动态 FT-IR 光谱, *光谱学与光谱分析*, 1992, 12(5), 31
- 6 陈昌国, 黄宗卿, 现场 FT-IR 光谱电化学方法及其应用研究, *重庆大学学报*, 1989, 12(4), 16
- 7 马登勇, 杨春光,  $[Cu^I EDTA]^{2-}$  与  $[Fe^I(CN)_6]^{4-}$  反应产物的分子光谱研究, *光谱学与光谱分析*, 1987, 7(4), 14
- 8 Siperko L M and Kuwana T. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Metal Hexacyanonatalate Films. I. Cupric Hexacyanoferrate, *J Electrochem Soc*, 1983, 130(2), 396
- 9 Umana M, Rolison D R, Nowak R, Daum P, and Murray R W. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Metal, Metal Oxide, and Carbon Electrode Surfaces Chemically Modified With Ferrocene and Ferricenium, *Surf Sci*, 1980, 101, 295
- 10 Gao Zhi Qing, Wang Guang Qing, Li Pei Biao, and Zhao Zao Fan. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Cobalt-Hexacyanoferrate Film Modified Electrode, *Electrochim Acta*, 1991, 36(1), 147