

2012-08-28

Electrochemical Corrosion and Protection of Copper Foil Treated by Surface Siloxane Filming

Wei-Jun MIAO

Yu-Bao ZHANG

Ning-Yu GU

Feng LIU

Recommended Citation

Wei-Jun MIAO, Yu-Bao ZHANG, Ning-Yu GU, Feng LIU. Electrochemical Corrosion and Protection of Copper Foil Treated by Surface Siloxane Filming[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2012 , 18(4): Article 14.

DOI: 10.61558/2993-074X.2931

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol18/iss4/14>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

表面硅烷化铜箔的电化学腐蚀与防护研究

苗伟俊, 张余宝, 古宁宇*, 刘 峰

(南昌大学化学系, 江西 南昌 330031)

摘要: 用 γ -氨丙基三甲氧基硅烷(γ -APS)溶液对铜箔表面硅烷化处理,使用动电位极化和电化学交流阻抗研究不同 pH 的 γ -氨丙基三甲氧基硅烷溶液自组装铜箔电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液的腐蚀防护效果,使用扫描电子显微镜观察 γ -氨丙基三甲氧基硅烷自组装膜的表面形貌. 结果表明, γ -氨丙基三甲氧基硅烷自组装铜箔有较好的腐蚀防护效果,其中 pH=7 的 γ -氨丙基三甲氧基硅烷溶液自组装膜的抗腐蚀效果最佳.

关键词: γ -氨丙基三甲氧基硅烷; 铜箔; 表面硅烷化; 电化学防腐

中图分类号: O646.6

文献标识码: A

铜箔在电子工业广泛应用,但其极易腐蚀. 传统方法均用六价铬处理工艺,对人体和环境的危害极大. 作为取代六价铬的金属表面处理工艺技术,有机硅烷自组装技术在金属腐蚀防护有着广阔的应用前景^[1]. 有机硅烷化合物一方面可与金属表面通过缩合而产生化学粘结,另一方面又可以发生分子间的 Si—O—Si 的聚合形成自组装膜,并通过其良好的疏水性及致密结构而发挥抗腐蚀效果^[2-6].

用硅烷化合物通过表面自组装用于金属(如铁、铜、铝及其合金)表面处理可提高金属的抗腐蚀效果^[4, 7-14]. 本文用 γ -氨丙基三甲氧基硅烷(γ -APS)在铜箔表面进行硅烷化处理,在铜箔表面制得 γ -氨丙基三甲氧基硅烷自组装膜,采用扫描电子显微镜观察铜箔表面形貌,用动电位极化和电化学交流阻抗测试了自组装膜的电化学防腐性能.

1 实验

1.1 试剂与材料

γ -氨丙基三甲氧基硅烷,无水乙醇,氯化钠(分析纯),铜箔(厚度 35 mm,亮面粗糙度 $R_z 2 \mu\text{m}$,毛面粗糙度 $R_z 5 \mu\text{m}$).

γ -氨丙基三甲氧基硅烷溶液:乙醇、蒸馏水和 γ -氨丙基三甲氧基硅烷按体积比 90:5:5 混匀,室温下搅拌 48 h,然后用盐酸和氢氧化钠调节 pH 值分别为 3、5、7 和 9.

1.2 工作电极和自组装膜

将铜箔用 10% 硫酸去除表面氧化物,用去离子水冲洗,继而用无水乙醇和丙酮清洗、吹干,立即浸入不同 pH 值的 γ -APS 溶液自组装,自组装过程时间为 10 s. 100 °C 固化 24 h. γ -APS 自组装过程如图 1 所示.

固化前, γ -APS 溶液的 Si—OH 与铜箔表面的羟基结合形成氢键,末端氨基与铜形成配位键,如图 1A 所示. 热处理后,体系中的羟基脱水后可分别形成 Cu—O—Si 和 Si—O—Si 共价键,加上 Cu 与 NH_2 之间配位键的作用, γ -APS 形成的自组装膜在铜箔表面有很好的键合作用,如图 1B 所示. 该致密有机硅烷保护膜形成了一层物理隔绝屏障,可有效阻止铜箔被侵蚀.

表面硅烷化后的铜箔留出 1 cm^2 的工作电极表面,其余部分用环氧树脂涂封装. 未经表面处理的铜箔电极标记为 a_0 ,经过 pH 值为 3、5、7 和 9 的 γ -APS 溶液自组装铜箔电极分别标记为 a_1 、 a_2 、 a_3 和 a_4 .

1.3 三电极体系与检测

三电极体系由铜箔工作电极、铂辅助电极和饱和甘汞参比电极组成. 电位范围为 $-0.5 \sim 0.5 \text{ V}$,扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$,扰动电位 10 mV. 采用 Zahner IM6ex 电化学工作站检测电极动电位极化曲线和电化学交流阻

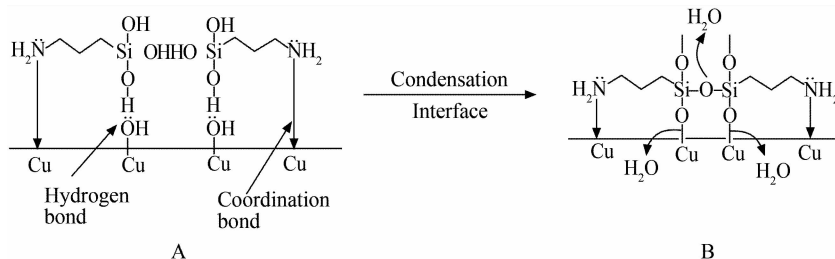


图1 硅烷和金属表面羟基键合示意图 A. 固化前界面氢键和配位键; B. 固化后界面共价键和配位键

Fig. 1 Simplified schematic representation of bonding mechanism between silane molecules and copper foil surface before (A) and after condensation (B)

抗谱图。采用扫描电子显微镜(JSM-6300型)观察电极表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 动电位极化曲线

图2给出未经表面处理的铜箔电极和不同pH值 γ -APS溶液自组装铜箔电极在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl溶液中的动电位极化曲线,其相应参数列于表1。其中 I_{corr} 、 E_{corr} 为自腐蚀电流和自腐蚀电位, b_c 、 b_a 为阴阳极塔菲尔斜率, R_p 为极化电阻, γ -APS自组装铜箔电极缓蚀效率(IE)计算如下:

$$IE = (1 - I_{\text{corr}}/I_{\text{corr}}^0) \times 100\%$$

式中, I_{corr}^0 为未经表面处理的铜箔电极腐蚀电流。

从图2看出, γ -APS溶液pH值增大,该自组装铜箔电极阴阳极塔菲尔斜率随之升高,阴阳极电流均相应降低,呈现混合型缓蚀剂特征^[15]。 γ -APS自组装膜同时抑制了阴阳极反应,自腐蚀电位负移表明硅烷膜对阴极反应的抑制较阳极的更强^[16]。结合表1数据,未经表面处理的铜箔电极自腐蚀电流为 $274.0\text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$,自腐蚀电位为 179.5 mV ,经过pH值为3的 γ -APS溶液自组装后,其自腐蚀电流为 $120.0\text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$,自腐蚀电位为 82.0 mV 。自腐蚀电流的降低和自腐蚀电位的负移表明 γ -APS自组装膜对铜箔电极起着一定的保护作用。随着 γ -APS溶液pH值增大,硅烷自组装铜箔电极的自腐蚀电流更低,自腐蚀电位最负。当pH值为7时, γ -APS溶液自组装铜箔电极的自腐蚀电流最小,自腐蚀电位最负,极化电阻达 $1319.7\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,较pH值为3的 γ -APS溶液自组装铜箔电极极化电阻高一个数量级,缓蚀效率达到81.6%。该自组装膜可有效阻挡溶液中氧和氯向电极表面扩散,起着很好

的抑制作用。当pH值升至9,自组装铜箔电极的自腐蚀电流又升高,自腐蚀电位再正移、极化电阻趋于下降。

pH值为7时, γ -APS溶液自组装铜箔电极保护效果最佳。分析其原因,在 γ -APS溶液pH值小于7时,其质子浓度增加,与 γ -APS末端氨基相结合后削弱了氨基与铜箔表面的配位相互作用;而当pH值大于7时,其溶液氢氧根离子浓度增加,会降低铜箔表面所形成的 $\text{Cu}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 共价键的稳定性。

2.2 电极电化学交流阻抗

图3给出不同pH值 γ -APS溶液自组装铜箔电极在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl溶液浸泡1h后电化学

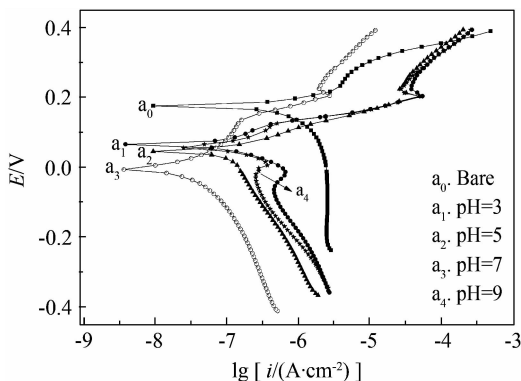


图2 未经表面处理的铜箔电极(a_0)和不同pH值的 γ -APS溶液自组装铜箔电极($a_1 \sim a_4$)在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl浸泡1h后的动电位极化曲线

Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves of bare copper foil electrode (a_0) and copper foil electrodes assembled under different pH of γ -APS ($a_1 \sim a_4$) after 1 h immersion in $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl solution

表 1 未经表面处理的铜箔电极和不同 pH 值 γ -APS 溶液自组装铜箔电极的动电位参数

Tab. 1 Potentiodynamic polarization parameters for bare copper foil and copper foils assembled under different pH of γ -APS

Electrode	$-b_c/(mV \cdot dec^{-1})$	$b_a/(mV \cdot dec^{-1})$	E_{corr}/mV	$I_{corr}/(nA \cdot cm^{-2})$	$R_p/(k\Omega \cdot cm^2)$	$IE/\%$
a_0	84.4	34.6	179.5	274.0	38.8	0
a_1	288.0	77.0	82.0	120.0	219.8	56.2
a_2	304.0	60.1	50.2	95.5	228.2	65.1
a_3	363.0	265.0	-1.0	50.4	1319.7	81.6
a_4	270.0	80.6	59.1	91.1	295.5	66.8

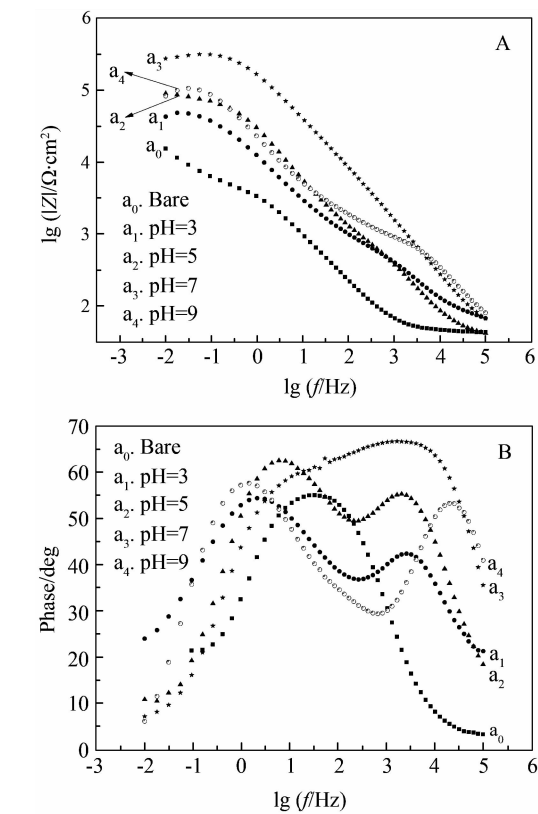


图 3 未经表面处理的铜箔电极 (a_0) 和经不同 pH 值 γ -APS 溶液自组装铜箔电极 ($a_1 \sim a_4$) 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 中浸泡 1 h 后的 Bode 谱图
A. $\lg |Z| - \lg f$; B. $\text{phase} - \lg f$

Fig. 3 Bode plots of bare copper foil electrode (a_0) and copper foil electrodes assembled under different pH of γ -APS ($a_1 \sim a_4$) after 1 h immersion in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl solution
A. $\lg |Z| - \lg f$; B. $\text{phase} - \lg f$

交流阻抗谱图 (Bode 图). 图 4 示出其相应电极等效电路^[17-18], 其中 R_s 为溶液电阻, R_{si} 为 γ -APS 自

组装膜电阻, R_{ct} 为电荷转移阻抗. 从谱图可以看出, 电极表面存在一定的弥散效应, 应考虑电极表面粗糙度的影响, 由常相位角元件 (Constant Phase Element, CPE) 替代纯电容 $C^{[19]}$, CPE_{si} 和 CPE_{ct} 分别表示 γ -APS 自组装膜容抗和双电层容抗.

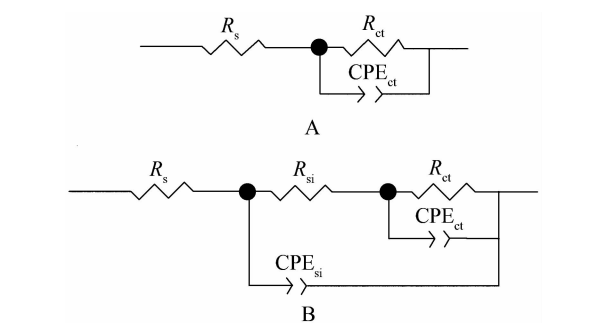


图 4 与图 3A 和 B 对应的电极电化学交流阻抗等效电路 (A, B)
Fig. 4 Equivalent circuits (A, B) used to analyze EIS data in Fig. 3A and Fig. 3B

未经表面处理的铜箔电极 (a_0) 的交流阻抗谱图在低频区只有 1 个峰, 而 γ -APS 自组装铜箔电极的交流阻抗谱图呈现双峰, 有两个时间常数, 其交流阻抗谱图高频区 ($\lg f \approx 10^4$) 时间常数由电解质/自组装膜表面的电化学反应引起, 由自组装膜电阻 R_{si} 和自组装膜容抗 CPE_{si} 表征, 低频区 ($\lg f \approx 0$) 时间常数即自组装膜/基底界面的电化学阻抗, 由基底金属腐蚀的电荷转移电阻 R_{ct} 和自组装膜/基底界面双电层容抗 CPE_{ct} 表征^[20], 其等效电路参数列于表 2.

表 2 中参数 R_{si} 为 γ -APS 自组装膜电阻, R_{ct} 为基底金属腐蚀电荷转移电阻, CPE 为常相位角元件.

表 2 不同 pH 值 γ -APS 自组装铜箔电极交流阻抗参数

Tab. 2 Electrochemical impedance parameters of bare copper foil electrode and copper foil electrodes assembled under different pH of γ -APS						
Electrode	$R_{si}/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{si}/(\text{PF}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_1	$R_{ct}/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{ct}/(\text{PF}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_2
a_0				14.2	32479.5	0.66
a_1	1.2	8272.7	0.64	66.9	15107.2	0.68
a_2	1.6	3137.2	0.76	86.5	4020.2	0.79
a_3	23.6	587.8	0.79	320.2	618.9	0.69
a_4	1.3	806.8	0.74	135.5	10468.0	0.70

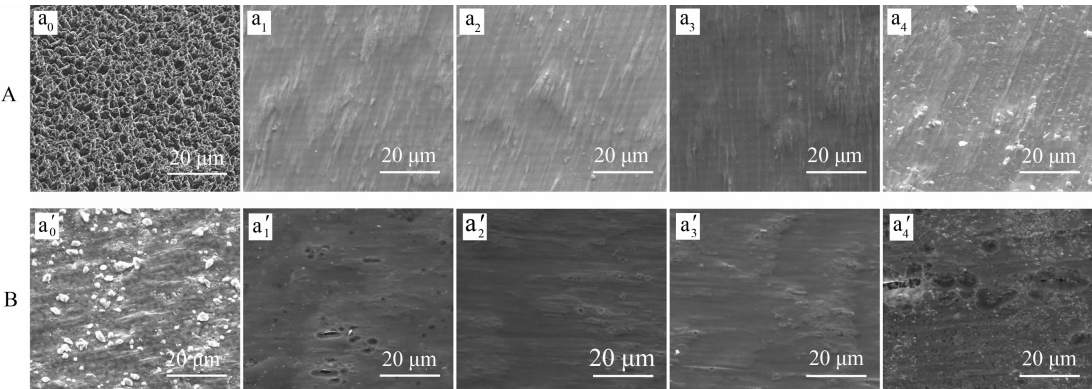


图 5 未经表面处理的铜箔电极(a_0)和不同 pH 的 γ -APS 溶液自组装铜箔电极(a_1, a_2, a_3, a_4)动电位极化前(A)和极化后(B)的扫描电镜照片

Fig. 5 SEM images of bare copper foil electrode (a_0) and copper foil electrodes assembled under different pH of γ -APS (a_1, a_2, a_3, a_4). A. before potentiodynamic polarization; B. after potentiodynamic polarization

由表 2 可以看出,pH 值为 7 时, γ -APS 自组装铜箔电极的 R_{si} 和 R_{ct} 最大,分别为 $23.6\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $320.2\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,而 CPE_{si} 和 CPE_{ct} 最小,分别为 $587.8\text{ PF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $618.9\text{ PF}\cdot\text{cm}^{-2}$,说明该自组装膜致密,抗腐蚀效果最佳. 而随着 γ -APS 溶液的酸度或碱度增大,铜箔电极表面自组装膜的致密度变差,其抗腐蚀效果降低.

2.3 硅烷自组装铜箔电极动电位极化前后表面面貌

图 5 为铜箔电极(a_0)和不同 pH 值 γ -APS 溶液自组装铜箔电极(a_1, a_2, a_3, a_4)动电位极化前(A)与极化后(B)的 SEM 照片.

从照片 5A 可以看出,与未经表面处理的铜箔

电极(a_0)相比, γ -APS 溶液自组装铜箔电极(a_1, a_2, a_3, a_4)表面均形成了较好的包裹覆膜,铜箔表面的粗化颗粒可以被完全覆盖. γ -APS 自组装膜对 a_3 电极(pH = 7)的包覆效果最佳. 动电位极化后的电极表面形貌照片 5B 表明,电极 a_1 和 a_4 的 γ -APS 自组装膜出现腐蚀比较严重(图 5a $_1$ ' 和 a $_4$ '), a_2 电极表面的自组装膜呈现若干腐蚀斑点(图 5a $_2$ '),而 a_3 电极的 γ -APS 自组装膜则保持了比较完整的结构(图 5a $_3$ ').

3 结 论

γ -APS 在铜箔表面可形成自组装膜,该膜具有较好的防腐效果. pH 值为 7 时, γ -APS 溶液自组装铜箔电极抗腐蚀效果最佳,缓蚀效率达到

81.6%。 γ -APS 溶液酸度或碱度增大, γ -APS 与铜箔表面的键合能力减弱,自组装膜致密度下降,抗腐蚀效果也随之变差。

参考文献(References):

- [1] US Public Health Service, Toxicological Profile for Chromium, Agency for Toxic Substances. Report no. ATSDR/TP-88/10[R]. July 1989.
- [2] Xu B(徐斌), Man R L(满瑞林), Ni W D(倪网东), et al. Preparation and corrosion resistance of complex film composed of self-adjusting molecule and corrosion inhibitor on aluminum surface [J]. Corrosion and Protection (腐蚀与防护), 2007, 28(10): 499-502.
- [3] Lai Y K, Lin C J, Huang J Y, et al. Markedly controllable adhesion of superhydrophobic spongelike nanostructure TiO₂ films [J]. Langmuir, 2008, 24(8): 3867-3873.
- [4] Cabral A, Duarte R G, Montemor M F, et al. Analytical characterization and corrosion behavior of bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide pre-treated AA2024-T3 [J]. Corrosion Science, 2005, 47(3): 869-881.
- [5] Liu L(刘惊), Hu J M(胡吉明), Zhang J Q(张鉴清), et al. Progress in anti-corrosive treatment of metals by silanization [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection (中国腐蚀与防护学会), 2006, 26(2): 59-64.
- [6] Wang X M(王雪明), Li A J(李爱菊), Li G L(李国丽). Adhesive property of KH-560 silane film on metallic surface [J]. Materials for Mechanical Engineering(机械工程材料), 2005, 29(11): 8-10.
- [7] Abel M L, Allington R D, Digby R P, et al. Understanding the relationship between silane application conditions, bond durability and locus of failure [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2006, 26(1/2): 2-15.
- [8] Plueddemann E P. Silane coupling agents 2nd Ed. [M]. New York: Plenum Press, 1991.
- [9] Mittal K L, Ed. Silane and other coupling agents[M]. Utrecht: VSP, 1992.
- [10] Mittal K L, Editor, Silane and other coupling agents [M]. Vol. 2. Utrecht: VSP, 2000.
- [11] Huang L(黄令), Lin K F(林克发), Yang F Z(杨防祖), et al. Structure and corrosion electrochemical properties of self-assembled (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane films on copper electrode [J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 2005, 11(2): 188-192.
- [12] Pu Z C, Van Ooij W J, Mark J E. Hydrolysis kinetics and stability of bis(triethoxysilyl) ethane in water-ethanol solution by FTIR spectroscopy [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 1997, 11(1): 29-47.
- [13] Kim H J, Zhang J M, Yoon R H, et al. Development of environmentally friendly nonchrome conversion coating for electrogalvanized steel [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 188-189: 762-767.
- [14] Puomi P, Fagerholm H M. Characterization of hot-dip galvanized (HDG) steel treated with bis-1,2-(triethoxysilyl) ethane and γ -aminopropyltriethoxysilane [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2001, 15(8): 869-888.
- [15] Larabi L, Benali O, Mekelleche S M, et al. 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid [J]. Applied Surface Science, 2006, 253(3): 1371-1378.
- [16] Ismail K A. Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(28): 7811-7819.
- [17] Merten S F, Xhoffer C, Cooman B C, et al. Short-term deterioration of polymer-coated 55% Al-Zn-Part 1: Behavior of thin polymer films [J]. Corrosion, 2007, 53(5): 381-388.
- [18] Hack H P, Pickering H W. AC impedance study of Cu and Cu-Ni alloys in aerated salt water. I. Pd coating and corrosion product stripping [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138(3): 690-695.
- [19] Khaled K F, Hackerman N. Ortho-substituted anilines to inhibit copper corrosion in aerated 0.5 M hydrochloric acid [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(3): 485-495.
- [20] Tallman D E, Pae Y, Bierwagen G P. Conducting polymers and corrosion: Part 2 - Polyaniline on aluminum alloys [J]. Corrosion, 2000, 56(4): 401-410.

Electrochemical Corrosion and Protection of Copper Foil Treated by Surface Siloxane Filming

MIAO Wei-jun, ZHANG Yu-bao, GU Ning-yu^{*}, LIU Feng

(*Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China*)

Abstract: Copper foil specimens were immersed in hydro-alcoholic solution of 3-amino-propyl-trimethoxy-silane (γ -APS) to prepare a protective self-assembled siloxane membrane on the surface. Potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopic tests were performed in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl to evaluate the effects of the self-assembled siloxane membranes prepared at different pH of γ -APS on corrosion of copper foil. The surface morphology of siloxane membrane was studied by SEM. Experimental results revealed that the γ -APS self-assembled siloxane membranes effectively inhibited the corrosion of copper foil and the optimum anti-corrosion effect was found when the pH value of the silane solution was 7.

Key words: 3-amino-propyl-trimethoxy-silane; copper foil; surface siloxane filming; electrochemical corrosion protection