

DOI: 10.13208/j.electrochem.131172

Artical ID:1006-3471(2014)04-0349-04

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(4): 349-352

Http://electrochem.xmu.edu.cn

镍电极表面吸附的苯并咪唑电化学 SERS 研究

韦萍洁, 袁亚仙, 徐敏敏, 姚建林*, 顾仁敖

(苏州大学材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215123)

摘要: 利用电化学循环伏安和极化曲线, 考察了镍电极在不同浓度苯并咪唑(BMIH)-乙腈体系的缓蚀效果. 结果表明, 随着缓蚀剂 BIMH 浓度的增加, 其氧化电位正移, 且氧化电流降低, 腐蚀电位正移. 调制电位下测试镍电极表面 BIMH 吸附的现场表面增强拉曼光谱. 随电位正移, BIMH 可在镍电极表面吸附成膜, 与金属镍生成配合物, 阻止镍电极的腐蚀. 并考察了不同浓度 BIMH 的成膜行为. 结果发现, $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BIMH 即可在镍电极表面成膜, 这表明非水乙腈体系的镍表面, BIMH 有较佳的缓蚀效果.

关键词: 电化学; 表面增强拉曼光谱; 镍电极; 苯并咪唑

中图分类号: O657.37

文献标识码: A

苯并咪唑(BIMH)是一种常用的金属缓蚀剂, 在多种金属表面的缓蚀机理与效果备受关注^[1-5]. 过渡金属镍有很好的延展性和较强的抗腐蚀能力, 在水和空气中均较稳定, 可用于合金镍钢与镍银的制造, 并广泛应用于电镀及化学镀.

近年, 表面增强拉曼光谱(SERS)可获得表面吸附层分子的结构信息, 对研究金属表面缓蚀剂分子的吸附及环境响应等有重要意义. Huang 等^[6-8]利用硝酸刻蚀及电化学氧化还原法(ORC)预处理镍电极表面, 获得镍电极表面小分子吸附的 SERS 信号. Cao 等^[9]报道了铁、铜、镍电极表面苯并三氮唑(BTAH)缓蚀的 SERS 研究, 结果表明, 在镍电极表面 BTAH 分子以中性分子的形式存在, 其镍缓蚀效果较铁和铜差. Gu 等^[10]利用电化学非原位 ORC 的方法粗糙镍电极表面, 研究了咪唑(IMH)和 BTAH 在水体系中镍电极表面的吸附和缓蚀机理, 考察了不同 pH 值的缓蚀效果, 然而实际的工业应用较多处于非水环境. 本文采用电化学非原位 ORC 粗糙镍电极表面, 并结合电化学循环伏安法研究镍电极在不同 BIMH 浓度乙腈溶液中的吸附缓蚀机理.

1 实验

1.1 试剂与仪器

苯并咪唑(BMIH)、高氯酸锂(LiClO_4)、乙腈

(CH_3CN)等均为分析纯. 乙腈按标准程序除水(即 4A 分子筛除水, 加入五氧化二磷, 精馏两次).

使用 HR800 型共聚焦显微拉曼光谱仪(法国 Jobin Yvon, 632.8 nm He-Ne 激光光源)测试镍电极的拉曼光谱图. 使用 CHI631B 型电化学测试系统(上海辰华)调控电极电位.

1.2 镍电极的电化学粗糙

用 6 # 砂纸、 $3 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m}$ 和 $0.5 \mu\text{m}$ Al_2O_3 粉依次抛光多晶镍圆柱电极($\phi = 2 \text{ mm}$)呈镜面, 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 中超声 30 s, 除去镍表面杂质和氧化物, 以获得新鲜的镍电极表面. 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO_4 中调控电位 -1.3 V 持续 15 s 以完全还原镍电极表面氧化物, 然后在 0.65 V 与 -1.3 V 间电化学阶跃以粗糙镍电极, 频率 500 Hz, 时间 250 s. 最后在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO_4 溶液调控电位位于 -1.1 V 并维持 600 s, 以充分还原镍电极. 并在 -1.15 V ~ -0.50 V 间快速循环伏安扫描, 提高镍电极表面均一性, 扫描速率 $0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, 循环圈数 101 周期(循环圈数设定为单数是为了使最终电位为还原电位).

1.3 现场 SERS 实验

三电极系统由工作电极(镍电极)、参比电极(Ag/AgCl)、铂环辅助电极、无水乙腈和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO_4 组成, 调控恒电位下现场检测电位-SERS 谱图.

收稿日期: 2014-01-23, 修订日期: 2014-04-25 * 通讯作者, Tel: (86-512)65880359, E-mail: jlyao@suda.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 21073128, No. 21033007, No. 20973120, No. 21303115) 及江苏省自然科学基金项目 (No. BK2012187)资助

2 结果与讨论

2.1 镍电极表面吸附苯并咪唑的电化学性能

图 1 为镍电极在不同浓度 BIMH 乙腈 + 0.1 mol·L⁻¹ NaClO₄ 溶液的循环伏安曲线. 由图可知, 加入 BIMH 后, 镍电极氧化电位随 BIMH 浓度增加而正移, 浓度增至 0.1 mol·L⁻¹ 时, 其氧化电位从 0.21 V 正移至 0.33 V, 而其氧化电流从 2.36 mA 降至 1.24 mA. 虽然电极每次粗糙的表面状况不尽相同, 氧化电流抑制效果也有差异, 但无论加入量如何, 其电流均可得到一定程度的抑制. 由此表明, 在乙腈体系中, BIMH 吸附对镍电极起着缓蚀作用.

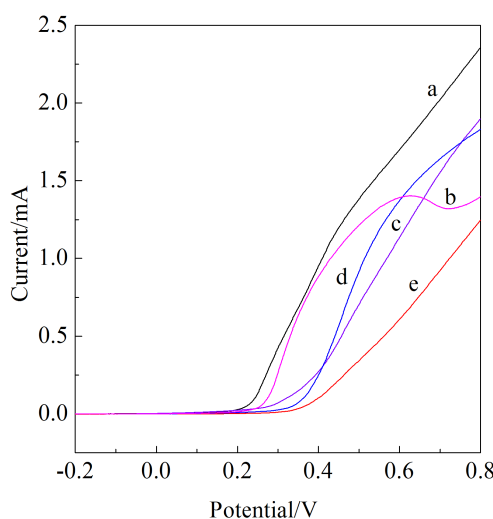


图 1 镍电极在不同浓度 BIMH 的乙腈 + 0.1 mol·L⁻¹ NaClO₄ 溶液的循环伏安曲线

$C_{\text{BIMH}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$: a. 0; b. 0.0001; c. 0.001; d. 0.01; e. 0.1

Fig. 1 Cyclic voltammograms of Ni electrode in different concentrations of BIMH solution

$C_{\text{BIMH}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$: a. 0; b. 0.0001; c. 0.001; d. 0.01; e. 0.1

镍电极在不同浓度 BIMH 溶液的极化曲线如图 2 所示. 添加 BIMH 后, 镍电极腐蚀电位随着 BIMH 浓度增加而正移, 浓度由 0 至 0.001 mol·L⁻¹ 时, 其腐蚀电位 -0.32 V 正移至 -0.21 V. 再次证明镍电极在 BIMH 乙腈体系的缓蚀作用, 浓度增加, 其缓蚀效果更佳.

2.2 镍电极表面吸附苯并咪唑的现场 SERS 光谱

图 3 为不同调控电位下 BIMH 在乙腈体系中

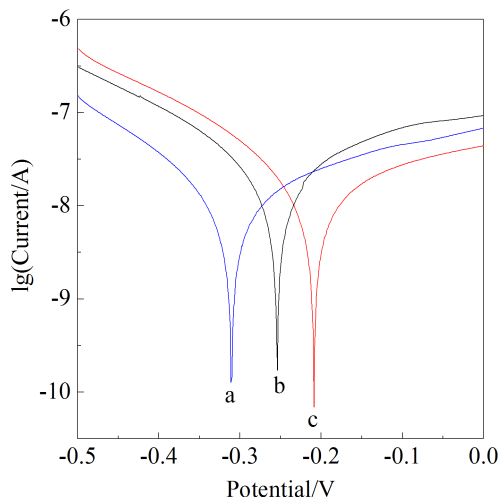


图 2 镍电极在不同浓度的 BIMH 溶液中的极化曲线

$C_{\text{BIMH}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$: a. 0; b. 0.0001; c. 0.001

Fig. 2 Tafel plots of Ni electrodes in different concentrations of BIMH solution

$C_{\text{BIMH}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$: a. 0; b. 0.0001; c. 0.001

吸附在镍电极表面的现场 SERS 光谱. 将电极在较负电位 (-0.8 V) 下保持 2 min, 清除镍电极表面氧化物, 即得新鲜镍表面. 随之将电位从 -0.6 V 正移, 在 -0.1 V 可获得较好的 SERS 信号. 626 cm⁻¹ 谱峰指认为 NH+CH 的弯曲振动, 775 cm⁻¹ 为苯环

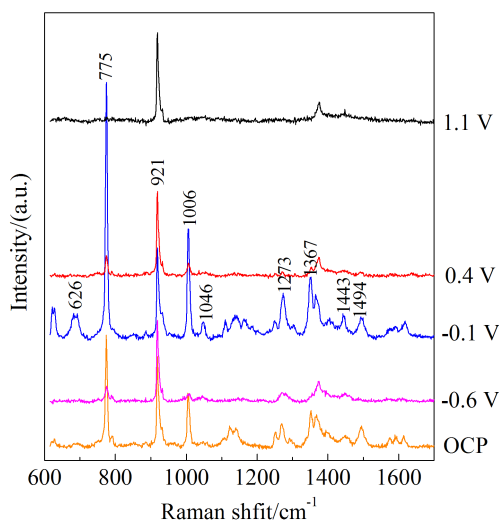


图 3 不同调控电位下镍电极表面在 0.1 mol·L⁻¹ BIMH-乙腈溶液的 SERS 光谱图

Fig. 3 Potential dependent SERS spectra of BIMH adsorbed on Ni electrode surface in the CH₃CN solution of 0.1 mol·L⁻¹ BIMH + 0.1 mol·L⁻¹ LiClO₄

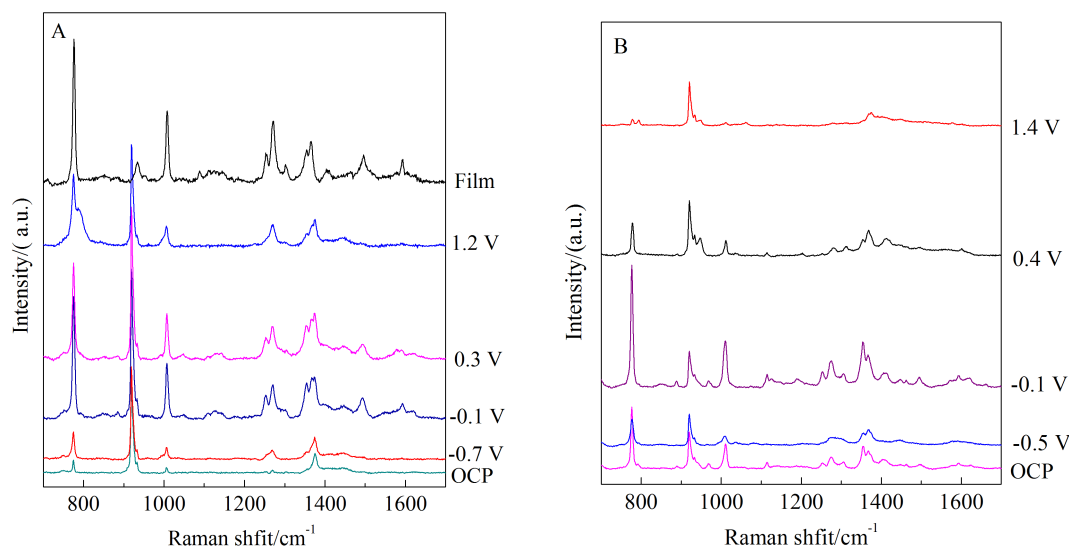


图4 镍电极在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (A)、 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (B) BIMH + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ 乙腈溶液电位 -SERS 光谱图

Fig. 4 Potential dependent SER spectra of BIMH adsorbed on Ni electrode surface in the CH_3CN solution of $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BIMH + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ (A) and $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BIMH + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ (B)

的环呼吸振动, 921 cm^{-1} 为 ClO_4^- 的振动, 1006 cm^{-1} 和 1273 cm^{-1} 为苯环的环变形振动, 1367 cm^{-1} 为苯环伸缩振动, 1443 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{C}+\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动, 1494 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动^[1]. 而 -0.1 V 正向电位区, 镍电极表面的 SERS 谱峰位置几乎没有变化, 可稳定地存在. 电位正移, 表面氧化影响着 SERS 活性, 其谱峰强度下降. 即便如此, 在较正的电位 (如 0.4 V) 仍可观察到非常明显的 BIMH 特征谱峰. 此外, -0.1 V 电位下还发现了 1046 cm^{-1} 谱峰, 该峰可归因于 BIM^- 与 Ni 生成的配合物^[9]. 有报道基于前线轨道理论认为, 苯并咪唑环上存在共轭大 π 键, 分子的 HOMO 和 LUMO 离域于整个分子, 倾向于平行吸附在金属表面. 一方面, 金属空的 d 轨道接受分子的电子形成配位键; 另一方面, 缓蚀剂分子利用其反键轨道接受金属表面电子, 形成反馈键, 从而形成稳定的配合物, 有效阻碍腐蚀介质向金属表面扩散^[11]. 为验证实验结果, 将镍电极从电解池中取出清洗电极表面的残留液, 干燥后直接检测电极表面的 SERS 图. 此 SERS 谱峰非常稳定 (图 4 Film 谱线), 因此, 可认为 BIMH 已吸附于电极表面, 且形成 BIM^- 与 Ni 配合物薄膜, 该膜阻隔了电极表面与溶剂、氧等直接接触, 有效地防止镍电极的腐蚀.

镍电极在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BIMH 乙

腈溶液的现场 SERS 光谱如图 4 所示. 电位正移时, 这两种 BIMH 浓度仍可在电极表面吸附成膜. 较低的浓度下 ($0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), BIMH 即可较致密地覆盖于电极表面, 从而有效地保护镍电极.

3 结 论

镍电极在乙腈体系中, 随缓蚀剂 BIMH 浓度增加, 其氧化电位正移, 且氧化电流降低, 即缓蚀效果增强. 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 三种浓度下, BIMH 均可在镍电极表面吸附成膜, 其电位 -SERS 光谱图确证 BIMH 可与金属镍生成配合物, 阻止镍电极的腐蚀. 在非水体系的镍表面, BIMH 仍为较好的缓蚀剂.

参考文献(References):

- [1] Morsy M A, Al-Khaldi M A, Suwaiyan A. Normal vibrational mode analysis and assignment of benzimidazole by ab initio and density functional calculations and polarized infrared and Raman spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2002, 106(40): 9196-9203.
- [2] Carron K T, Xue G, Lewis M L. A surface enhanced Raman spectroscopy study of the corrosion-inhibiting properties of benzimidazole and benzotriazole on copper [J]. Langmuir, 1991, 7(1): 2-4.
- [3] Lewis M L, Ledung L, Carron K T. Surface structure determination of thin films of benzimidazole on copper using surface enhanced Raman spectroscopy[J]. Langmuir, 1993,

- 9(1): 186-191.
- [4] Popova A, Raicheva S, Sokolova E, et al. Frequency dispersion of the interfacial impedance at mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives [J]. *Langmuir*, 1996, 12(8): 2083-2089.
- [5] Thibault S. Comparison of inhibitory properties of nitrogen-compounds on copper corrosion in acid-solution [J]. *Corrosion Science*, 1997, 17: 701-709.
- [6] Huang Q J, Lin X F, Yang Z L, et al. An investigation of the adsorption of pyrazine and pyridine on nickel electrodes by *in situ* surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 563(1): 121-131.
- [7] Huang Q J, Li X Q, Yao J L, et al. Extending surface Raman spectroscopic studies to transition metals for practical applications: III. Effects of surface roughening procedure on surface-enhanced Raman spectroscopy from nickel and platinum electrodes[J]. *Surface Science*, 1999, 427-428: 162-166.
- [8] Huang Q J, Yao J L, Gu R A, et al. Surface Raman spectroscopic studies of pyrazine adsorbed onto nickel electrodes [J]. *Chemical Physics Letters*, 1997, 271(1/3):101-106.
- [9] Cao P G, Yao J L, Zheng J W, et al. Comparative study of inhibition effects of benzotriazole for metals in neutral solutions as observed with surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Langmuir*, 2002, 18(1):100-104.
- [10] Gu W(顾伟). A SERS-active surface of Ni electrode obtained by electrochemistry method and application of inhibitions on its surface[D]. Suzhou: Soochow University (苏州大学), 2005.
- [11] Zhang J(张军), Zhao W M(赵卫民), Guo W Y(郭文跃), et al. Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of benzimidazole corrosion inhibitors[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报), 2008, 24(7): 1239-1244.

Electrochemical and Surface Enhanced Raman Spectroscopic Studies of Benzimidazole on Nickel Electrode

WEI Ping-jie, YUAN Ya-xian, XU Min-min, YAO Jian-lin*, GU Ren-ao
(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University,
Suzhou 215123, Jiangsu, China)

Abstract: By measuring cyclic voltammograms and polarization curves, the inhibition effects of benzimidazole (BMIH) concentration in acetonitrile system on a nickel electrode were investigated. It was found that the oxidation and the corrosion potentials shifted positively, and the oxidation current decreased with the increase in the concentration of BIMH. Potential dependent adsorption and film formation behavior of BMIH on the nickel electrode were investigated by *in situ* SERS spectroscopy. With the potential moving from negative direction to positive direction, the complexes made of BIMH and nickel were formed, preventing the nickel electrode from corrosion. In addition, the $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of BIMH was good enough for corrosion inhibition of the nickel surface in acetonitrile system.

Key words: electrochemistry; surface enhanced Raman spectroscopy; nickel electrode; benzimidazole