

双亲性含硫和含氮化合物有序单分子膜对碳钢的缓蚀作用^①

邢巍 单义斌 郭渡 陆天虹* 席时权

(中国科学院长春应用化学研究所电分析化学研究室, 长春 130022)

摘要 应用超分子组装技术将含硫和含氮的双亲性金属缓蚀剂有序单分子膜按设计方式修饰在碳钢表面, 探讨了在有序的单分子膜内缓蚀剂分子的排列对碳钢在硫酸中腐蚀的抑制作用, 深入讨论了缓蚀剂单分子膜对碳钢腐蚀过程的抑制机理. 研究发现: 在单分子膜中, 水合氢离子传递的离子通道强烈地依赖于缓蚀剂分子的排列方式.

关键词 超分子组装, LB膜, 金属缓蚀剂, 金属腐蚀

近年来迅速发展的超分子组装技术, 包括Langmuir-Blodgett (LB) 及自组装技术 (SA), 提供了按设定方式修饰固体表面的新方法^[1]. 在制备微电子学中的分子器件和制备修饰电极的表面特定微观结构方面, 其应用前景极其诱人^[2,3]. 解释缓蚀机理需要了解金属缓蚀剂在金属表面的微观吸附状态, 例如: 分子的取向和排列方式^[4]. 然而, 运用常规的实验方法直接获取分子取向和排列特征十分困难. 因此, 在金属电极表面组装有序的微观结构技术对探求金属和缓蚀剂吸附层界面间的详尽信息具有极其重要的意义. 鉴于许多金属缓蚀剂具有双亲性结构, 可以应用超分子组装技术制备成有组织的单分子膜, 我们首先提出利用超分子组装技术研究金属缓蚀机理的可能性. 作者曾将硬脂酸LB单分子膜沉积在碳钢表面, 研究了设定的分子取向和单分子膜沉积层数对缓蚀作用的影响, 并深入探讨了缓蚀机理^[5]. 本文研究吸附层中分子排列形式, 包括密度和层数对缓蚀作用的影响.

1 实验部分

1.1 化学试剂

所用双亲性金属缓蚀剂分别为Aldrich Co. 公司的十八烷基硫醇 (ODM), 十八烷基胺 (ODA) 和十六烷基三甲基溴化铵 (HTAB). 氯仿作为铺展液溶剂. 各种缓蚀剂铺展液分别为 $4.51 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HTAB, $1.14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ODA 和 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ODM. 所用试剂纯度均为试剂级, 电解液采用四次蒸馏水 (pH=6.2, 电阻为 $5.7 \text{ M}\Omega$) 配制而成.

① 本文1995-04-19收到, 1995-07-11日收到修改稿

国家自然科学基金, 中国科学院沈阳金属腐蚀与防护研究所国家金属腐蚀科学重点实验室和厦门大学国家固体表面物理和化学重点实验室资助项目.

1.2 单分子膜的有序组装

LB膜的组装具体过程详见文[5]。Langmuir膜的表面压力与分子占有面积的关系曲线(π - A 曲线)测量及Langmuir膜高质量地转移成LB膜的过程均在KSV-5000 LB仪器(芬兰,KSV公司)上进行。作为腐蚀测试用的研究电极 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.3\text{ cm}$ 的碳钢片,用环氧树脂封闭,留正面经精密抛光以备挂膜。将适量的溶液铺展(滴注)在水面上,经20 min后氯仿全部挥发,在表面压缩速度 $12\text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ 下,测得双亲性缓蚀剂分子的 π - A 曲线。根据得到的 π - A 曲线,在固相区选择某一恒定的表面压力,分别将ODM, HTAB和ODA LB膜单分子膜转移到电极表面,多层膜层间采用热力学稳定性高的Y-型排列[5]。

SA膜的制备是将电极浸于缓蚀剂饱和乙醇溶液中,6 h后,保证缓蚀分子在理想的环境中吸附在碳钢表面,达到平衡,自组装成单分子层。所有的单分子层修饰电极的制备过程都是在 $18 \pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行。

1.3 电化学测试

电化学测试采用传统的三电极电化学体系,工作电极为上述有序单分子膜修饰的碳钢电极,以Pt片作对电极,饱和甘汞电极为参比电极。采用脉冲极化法在 $0.05\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中测量电极的极化电阻(R_p),获得电化学系统对每一个脉冲电位微扰信号的电流响应,测试在ECO-Model 556 恒电位/电流仪上进行。用EG&G PARC Model-175 在 $0.05\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中,进行循环伏安(CV)测试。用EG&G PARC Model-273 恒电位/电流仪和Model-5708 锁相分析仪测试修饰电极在 $0.05\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的电化学交流阻抗(EIS),测试过程是在碳钢电极的腐蚀电位下进行的,交流微扰幅度为5 mV,频度范围为100 kHz 到0.01 Hz。

1.4 X-光电子能谱(XPS)

XPS测试在ESCALAB-MK II (英国)能谱仪上进行,以高纯Al为激发源, $K_{\alpha}=1486.6\text{ eV}$,样品室里压力低于 $5.0 \times 10^{-6}\text{ Pa}$,测量以C(1S)为内标, $E_b=284.6\text{ eV}$,系统误差在 $\pm 0.2\text{ eV}$ 内。

2 实验结果

2.1 π - A 曲线

图1是空气/水界面间ODM(a), HTAB(b)和ODA(c)Langmuir膜崩溃前的 π - A 曲线。可以看出,这三种化合物具有良好的Langmuir行为,在压缩过程中曲线上都出现明显的气相,液相和固相区域[3]。

2.2 有序的单分子膜修饰电极

在控制不同的表面压力下,将ODM LB单分子膜转移到碳钢表面。而HTAB, ODA的LB膜在恒定 $30\text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 表面压下,分别将其转移到电极上,相对应的每个分子占有面积 $A(\text{HTAB})=0.37\text{ nm}^2/\text{mol} > A(\text{ODA})=0.23\text{ nm}^2/\text{mol}$,按此设定的分子密度 $D=1/A$, $D(\text{HTAB})=2.72\text{ mol}/\text{nm}^2 \gg D(\text{ODA})=4.35\text{ mol}/\text{nm}^2$ 。

2.3 修饰电极的电化学测试

HTAB和ODALB膜修饰钢电极的 R_p 及相应的缓蚀效率(E)如图2。 R_p 和 E 计算如下:

$$R_p = (R_{pa} + R_{pc})/2 \quad (1)$$

$$R_{pa} = V_a/i_a \quad R_{pc} = V_c/i_c \quad (2)$$

$$i_a = \sum_{n=1}^5 \Delta i_{a,n}/5 \quad i_c = \sum_{n=1}^5 \Delta i_{c,n}/5 \quad (3)$$

$$E = (R_p - R_{p0})/R_p \times 100\% \quad (4)$$

其中: $V_a = +10$ mV, $V_c = -10$ mV, 分别为阳极极化和阴极极化的脉冲极化电位, $i_{a,n}$ 和 $i_{c,n}$ 分别为每次测量的电极对脉冲极化电位的电流响应的平均值, R_{p0} 是裸露碳钢电极的 R_p 值, R_{pa} 和 R_{pc} 分别是阳极极化电阻和阴极极化电阻, 其随 LB 膜层数变化的值列于表 1 中。

表 1 LB 膜层数变化经时 R_{pa} 和 R_{pc} 的影响

Tab. 1 The effect of numbers of LB monolayer on R_{pa} and R_{pc}

No	THAB LB 单分子链		ODA LB 单分子膜	
	$R_{pa}(\Omega)$	$R_{pc}(\Omega)$	$R_{pa}(\Omega)$	$R_{pc}(\Omega)$
0	38	33	38	33
1	172	161	53	46
3	328	311	123	97
5	653	628	176	152

图 3 是 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 电对在 HTAB 和 ODA LB 单分子膜修饰电极上的循环伏安图。由图 3 可见电极上的电化学反应活性受到 LB 膜的修饰极大抑制, ODA LB 膜由于比 HTAB LB 膜具有更高的分子排列密度, 对碳钢电极的覆盖效果比 HTAB LB 膜高得多, R_p 测试得到 ODA 和 HTAB SA 膜的 E 分别为 57% 和 93.1%。

图 4 给出 ODM 不同排列密度的 LB 膜和自组装膜的 EIS。LB 单分子膜和 SA 膜修饰电极的 EIS 与 Kendig 等描述的聚合物膜覆盖电极的通用等效电路模型(示意如下)相似^[6]。

C_m 一般很小, 通常为几个 nF/cm²。对于超薄膜, EIS 中的第二时间常数 $C_m R_p$ 与第一时间常数 $C_d R$ 相比极小, 故谱中不明显, 所以无论是 LB 膜还是 SA 膜修饰电极的 EIS, 都只表现出一个

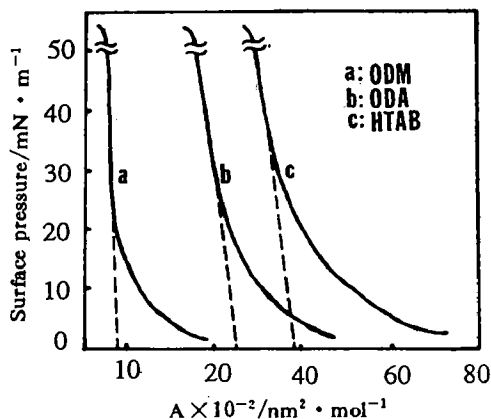


图 1 ODM, ODA 和 HTAB 的 π -A 曲线

(a) ODM (b) ODA (c) HTAB

Fig. 1 The π -A isotherm curve of ODM, ODA and HTAB

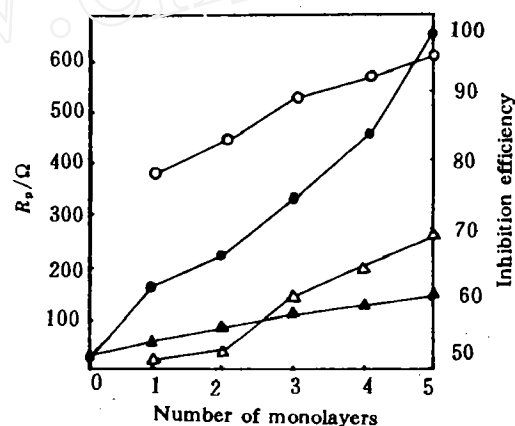
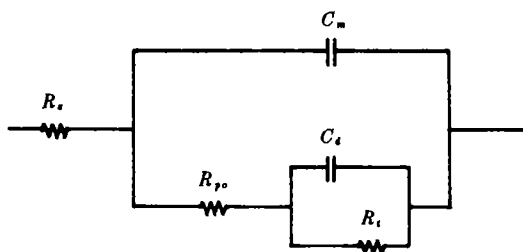


图 2 LB 膜排列层数对 $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中 R_p 和 E 的影响

●: HTAB 的 R_p ○: ODA 的 R_p
▲: HTAB 的 E △: ODA 的 E

Fig. 2 Dependence of R_p and E on the aggregation number of the deposited LB monolayers in $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

半圆(图4). 图5 是SA 单分子膜,在同一表面压 γ ($\pi=33.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 曲线b 除外)下(即相同的排列密度),不同层数的LB 膜修饰电极的Nyquist 图. 有趣的是在低频区,随着层数的增加,出现了第二时间常数的迹象. 这说明随着吸附膜厚度的增加, R_o 增加的程度要大于 C_m 减少的程度. 表2 给出 R_i 的值及相应的计算 E 值.



C_m —膜电容 R_o —膜上针孔电阻 C_d —双电层电容
 R_i —电极腐蚀反应电阻 R_s —溶液电阻

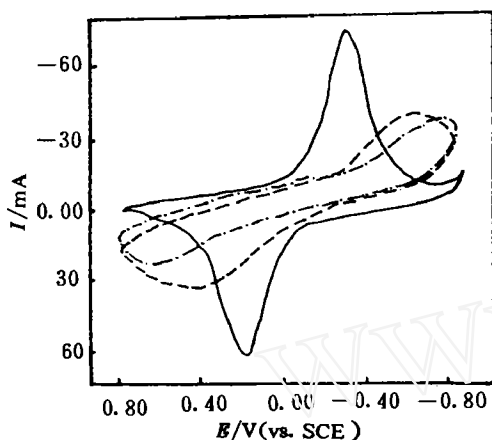


图3 ODA 和HTAB 单分子膜修饰电极在0.05 MFe(CN) $_6^{3-/4-}$ 中的循环伏安图

——:裸电极
-----:ODALB 修饰电极
- · - :HTABLB 修饰电极

Fig. 3 The cyclic voltammograms of 0.05 MFe(CN) $_6^{3-/4-}$ at carbon steel electrodes modified with ODA and HTAB LB monolayers respectively

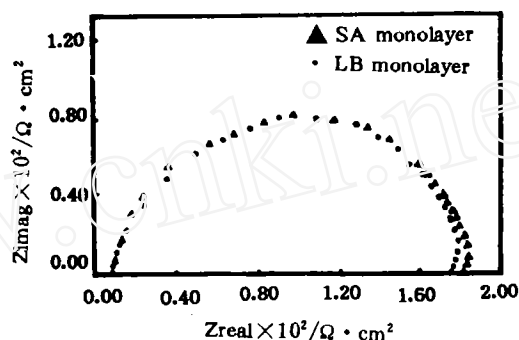


图4 LB 和SA 单分子膜修饰的碳钢在0.05 MH_2SO_4 中的EIS

● LB ▲ SA

Fig. 4 EIS of the electrodes modified respectively with LB monolayer and SA monolayer in 0.05 MH_2SO_4

2.4 电极表面的XPS

图6 给出ODM,HTAB 和ODALB 单分子膜修饰电极的XPS. 同裸露电极相比,ODM 修饰电极的XPS 上没有Fe(O)和O(-2)的峰,而是出现Fe(+3)的峰,该峰的强度受单分子膜层数及暴露的溶液和空气中的时间等因素的影响不大. 表明ODM 与碳钢之间存在强烈的化学吸附,在ODA 和HTAB 修饰电极的XPS 上未有Fe(+3)的峰,ODA 和HTAB 在碳钢上是物理吸附.

表2 ODM 单分子膜的修饰电极的 R_i 和 E
Tab.2 The values modified with ODM monolayer

单分子膜层数	$R_i(\Omega)$	$E(\%)$
裸露电极	45	/
1($\pi=25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	118	62
SA 单分子膜	179	75
1($\pi=33.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	172	74
2($\pi=33.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	570	92
3($\pi=33.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	913	95
5($\pi=33.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	994	97

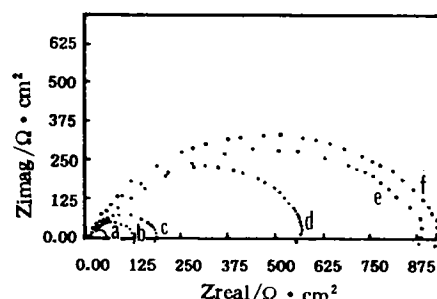


图5 不同排列层数的ODM单分子膜修饰电极在 H_2SO_4 中的EIS: (a) 0层(裸电极), (b) 一层, $\pi = 25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, (c) SA膜, (d)、(e)和(f)层数分别为2, 3, 5, $\pi = 33.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$

Fig. 5 EIS of the electrodes modified with ODM monolayers with various aggregation number of monolayers in $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

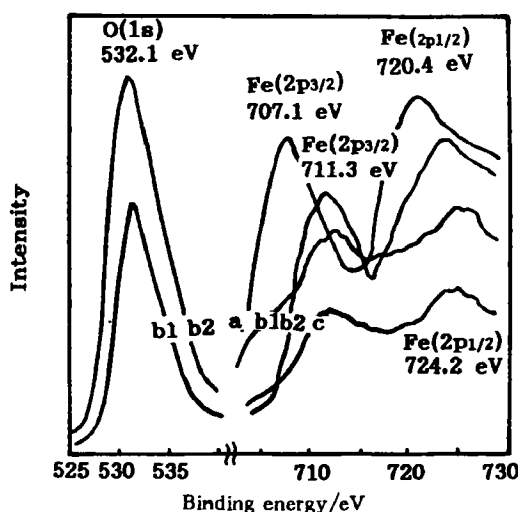


图6 ODM单分子膜修饰电极的X-光电子能谱
(a) 标准铁的XPS

(b₁) 裸电极在空气中暴露数小时的XPS
(b₂) 裸电极在空气中暴露数天的XPS
(c) ODM单分子膜修饰电极的XPS

Fig. 6 X-ray photoelectron spectra XPS of ODM monolayer modified electrode

3 讨 论

从HTAB和ODALB单分子膜修饰电极的循环伏

安图(图3)可看出,电极被单分子膜有效覆盖, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的氧化还原反应电流大幅度下降.特别是负电位($-750 \sim -800 \text{ mV vs SCE}$)下,析氢反应受到极大地抑制.可以看出:ODALB单分子膜的覆盖率应强于HTABLB单分子膜的覆盖效应.然而,无论单分子层的排列如何,在 H_2SO_4 中层数相同时,HTABLB膜产生的 E 却高于ODALB膜的 E (见图2).如对第一层, $E(\text{HTAB}) = 78\% > E(\text{ODA}) = 52\%$,相差26%,这与设定的 D 不相符合.研究发现,电荷效应对HTAB的 E 具有很大贡献.在理想情况下,HTAB分子在电极上的覆盖度可由设定密度与离子有效半径 a 算出,即: $\eta = \pi \cdot a^2 \cdot D$.根据缓蚀剂经典理论, $\eta = E$,而 $a(\text{HTA}^+) = 0.25 \text{ nm}^{[7]}$.故有 $\eta = 53\% \ll E = 78\%$.即使是 HTA^+ 离子全部吸附在钢表面,也不会产生78%的缓蚀作用.显然,除 Br^- 增强 HTA^+ 的吸附外,还另有促进缓蚀效率增强因素.由于 Br^- 的特别吸附层的存在, HTA^+ 层的吸附呈阳离子膜状态,对正电荷有排斥效应,这对于阻止水合氢离子(H_3O^+)的迁移起一定作用.根据Debye理论,每个季胺离子的周围存在一个正电场,正离子的屏蔽半径(R)可由下式计算^[7]:

$$R = a + L_D \quad (5)$$

$$L_D = 0.304 \, 281^{-1/2} \quad (6)$$

$$S = 3.14 \, R^2 \quad (7)$$

其中, L_D , I 和 S 分别为Debye 长度, 离子强度和屏蔽面积. 在 $0.05 \, \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中, $I = 0.15$, $L_D = 0.785 \, \text{nm}$, $R = 1.036 \, \text{nm}$, 所以 $S = 3.370 \, \text{nm}^2 \gg A$. 也就是说对HTAB, H_3O^+ 自由迁移的离子通道完全被正电场所封闭. H_3O^+ 穿越HTAB 单分子层需要更高的能量, 从而导致 E 的增加. 图7 示出 Br^- 的协同效应和 HTA^+ 电荷效应的共同作用. 表1 中 R_p 和 R_t 随单分子层数的变化表明, ODA 和 HTAB 单分子膜的修饰对腐蚀过程的阴极和阳极都有抑制作用, 所以 ODA 和

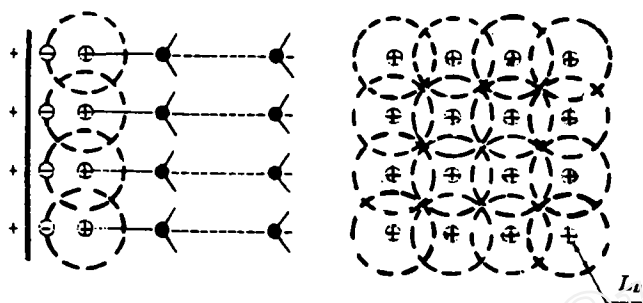


图7 HTAB LB膜的协同效应和电荷效应的示意图

⊖: Br^- , ⊕: N-原子, ○: $-\text{CH}_3$, - - - - -: 碳氢链

Fig. 7 Schematic of the synergistic effect and the charge effect of HTAB LB monolayer

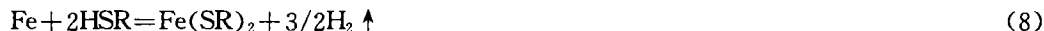
HTAB 是碳钢在硫酸中的混合型缓蚀剂.

有趣的是HTAB 和ODA SA 膜分别给出 E 为93.1%和57%. 而如图4, 91.3%相当于3.8 层LB 膜的 E . 由于SA 膜内分子作用力较弱, 结构松散, 真实的SA 吸附层厚度应大于3.8 层的LB 膜. 这说明HTAB SA 膜中缓蚀剂是以多分子层的形式吸附的. 同理, 真实的ODA SA 膜厚度超过2.5 层. 由于 Br^- 在钢表面的特定吸附, 十六烷基三甲基季胺离子(HTA^+) 在碳钢表面形成的阳离子层, 受到 Br^- 的静电吸附比ODA 通过N 原子上的电负性吸附强得多, 这种静电作用即所谓 Br^- 的协同效应, 能提高含氮缓蚀剂的 E ^[8]. Br^- 对提高缓蚀效率的贡献, 若以LB 单分子膜或SA 膜修饰电极的 E 推算, 则分别为26%(78%—52%)或36%(93%—57%), 其差值(约10%, 相对误差38%)当来源于多层叠加效应. 但这往往却一概被认为是在金属与第一吸附层间起作用的 Br^- 的协同效应^[8], 亦即忽略了电荷效应的影响.

ODM 具有极佳的Langmuir 行为及理想的固相. 其崩溃压大于 $80 \, \text{nN} \cdot \text{m}^{-1}$. 在固相区(图1), ODM 分子排列致密, A 只有 $0.08 \, \text{nm}^2$ 左右. 这可能与“直线”型结构有关, 单分子膜中不存在分子排列的空间位阻效应.

单分子膜内ODM 的排列密度是阻碍 H_3O^+ 转移的主要因素, 如图5, SA 单分子膜修饰电极的 R (179 Ω) 和 E (68%) 处在挂膜压力分别为 $25 \, \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $33.5 \, \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 时, 在LB 膜修饰电极的 R 和 E 的范围内. 调节 $\pi = 27.8 \, \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 得到LB 膜修饰电极的EIS 与SA 修饰电极的EIS

极为相似(图4), $R=175\ \Omega$, $E=67\%$, 这说明 E 强烈依赖于单分子膜的紧密排列. ODM 的缓蚀机理基于阻挡溶液中 H_3O^+ 向碳钢电极表面传递的覆盖效应, 从 π - A 曲线 $27.8\ mN \cdot m^{-1}$ 压力处所对应的 $A(0.083\ A^2/mol)$ 可推断出 SA 膜的密度 $D=1/A=12.0\ mol/nm^2$. 这可能是因为电极表面 LB 膜内的 ODM 分子与 Fe 反应生成稳定的 Fe-(SR) 键. 在 XPS 谱中(图6), 裸露电极在 $707.1\ eV[Fe(2P_{3/2})]$ 和 $721.4\ eV[Fe(2P_{1/2})]$ 处有 Fe(O) 特征峰, 而在修饰电极的 XPS 谱中, 于 $711.3\ [Fe(2P_{3/2})]$ 和 $724.3\ [Fe(2P_{1/2})]$ 处出现了 Fe(+3) 的特征峰, 且不随单层或多层及暴露在空气中的时间而变化. 表明 Fe(+3) 化合物生成在电极与最邻近的一层膜间. 修饰电极 XPS 谱上无 O(+2) 峰, 而暴露在空气中裸露电极的 XPS 谱中 O(1S) 峰($532.1\ eV$ 附近) 随暴露时间而增大. 由此证明修饰电极的 Fe(+3) 化合物不是与氧生成的, 该化合物的生成应按下列方式进行:



由于生成 $Fe(SR)_3$, ODM 分子在不同的环境中可以固守地吸附在钢表面, 强烈的化学吸附保证了 ODM 分子在有序的单分子膜内致密排列.

分子排列层数是另一个重要的影响因素, 图5 中给出在同样表面压力下($27.8\ mN \cdot m^{-1}$) 多层 LB 膜修饰电极的 R 和 E 变化. R 随分子排列层数骤增, 层数增高, 覆盖作用越强, 直到 H_3O^+ 的离子通道被彻底封闭, 此时层数为9, 腐蚀过程只是以极小的速度进行. 实际电极可以在 H_2SO_4 中保持镜面亮度在1 小时以上, 在潮湿的空气中可保持较长时间(数月).

4 结 论

ODA, HTAB 均可抑制钢在 H_2SO_4 中的腐蚀, 它们是混合型的缓蚀剂, ODA 不宜单独作为强酸介质中碳钢的缓蚀剂; HTAB 和 ODM 是有效的酸性介质缓蚀剂; 单分子层中的分子排列对缓蚀作用影响极大; HTAB 的缓蚀机理为具有 Br^- 协同效应和 HTA^+ 的电荷效应共同促进的覆盖作用; ODM 的缓蚀机理是由于 ODM 与铁的强烈化学吸附导致的分子致密排列所产生的当作用.

致 谢 作者感谢国家金属腐蚀科学重点实验室的曹楚南院士, 林海潮研究员和厦门大学国家表面物理与化学重点实验室的田中群教授对本项研究的帮助.

The Inhibition of Amphipathic S- and N-Containing Compounds on Carbon Steel Corrosion

Xing Wei Shan Yibin Guo Du Lu Tianhog Xi Shiquan

(The Laboratory of Electroanalytical Chemistry of Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Ordered monolayers of S- and N-containing amphipathic corrosion inhibitors were deposited onto the surfaces of carbon steel electrode with super-molecular assembly technique. The effect of molecular aggregation of monolayers on carbon steel corrosion in 0.05 mol dl⁻³H₂SO₄ and the mechanisms of these inhibitors were discussed in details. It was found that the transport of hydrated hydrogen ion to the surface of steel depends strongly on the inhibitor molecular aggregation in the monolayers.

Key words Super-molecular assembly, LB monolayer, Metal corrosion inhibitor, Corrosion

References

- 1 Carter F L. *Molecular Electronic Devices*, 1st ed. New York, NY: Marcel Dekker Inc., 1982
- 2 Kuhn H. Functionalized monolayer assembly manipulation. *Thin Solid Films*, 1983,99:1
- 3 Binks B P. Insoluble monolayers of weakly ionising low molar mass materials and their deposition to form langmuir-blodgett multilayers. *Adv. in Colloid and Interface Sci.*, 1991,34:343
- 4 Trabanelli G. Inhibitors — An old remedy for a new challenge. *Corrosion*, 1991,47:410
- 5 Xing W, Shan Y, Guo D et al. Mechanism of inhibition by stearic acid langmuir-blodgett monolayers. *Corrosion*, 1995,51:45
- 6 Kendig M W, Mansfeld F, Tsai S. Determination of the long term corrosion behavior of coating steel with A. C. impedance measurements. *Corros. Sci.*, 1983,23:317
- 7 Schweisberg D P, Ashworth V. The Inhibition of the corrosion of pure iron in sulphuric acid by n-alkyl quaternary ammonium iodides. *Corros. Sic.*, 1988,28:539
- 8 Koryta J, Dvorak J. *Principles of Electrochemistry*, 1st ed. New York, NY: Willey, 1987